

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**ELEMENTOS-TRAÇO As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se
E Zn EM LATOSSOLOS E PLANTAS DE MILHO APÓS
TREZE APLICAÇÕES ANUAIS DE LODO DE ESGOTO**

Maurício Gomes de Andrade
Bacharel e Licenciado em Química

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL
2011

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS
CÂMPUS DE JABOTICABAL**

**ELEMENTOS-TRAÇO As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se
E Zn EM LATOSSOLOS E PLANTAS DE MILHO APÓS
TREZE APLICAÇÕES ANUAIS DE LODO DE ESGOTO**

Maurício Gomes de Andrade

Orientador: Prof. Dr. Wanderley José de Melo

Tese apresentada à Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias – UNESP, Câmpus de Jaboticabal, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Agronomia (Ciência do Solo).

JABOTICABAL – SÃO PAULO – BRASIL
Novembro de 2011

A553e Andrade, Maurício Gomes de
Elementos-traço As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn em
latossolos e plantas de milho após treze aplicações anuais de lodo de
esgoto / Maurício Gomes de Andrade. -- Jaboticabal, 2011
xi, 105 f. : il. ; 28 cm

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Ciências Agrárias e Veterinárias, 2011

Orientador: Wanderley José de Melo

Banca examinadora: Mara Cristina Pessoa da Cruz, Beatriz
Monte Serrat, Marcos Omir Marques, Otávio Antônio de Camargo
Bibliografia

1. Insumos agrícolas. 2. Fitotoxicidade. 3. Poluição do solo. 4.
Fertilizantes. 5. Metais. I. Título. II. Jaboticabal-Faculdade de Ciências
Agrárias e Veterinárias.

CDU 631.879.2:633.15

Ficha catalográfica elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação – Serviço
Técnico de Biblioteca e Documentação - UNESP, Câmpus de Jaboticabal.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE JABOTICABAL
FACULDADE DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E VETERINÁRIAS DE JABOTICABAL

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO


TÍTULO: ELEMENTOS-TRAÇO As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se E Zn EM LATOSSOLOS E PLANTAS DE MILHO APÓS TREZE APLICAÇÕES ANUAIS DE LODO DE ESGOTO

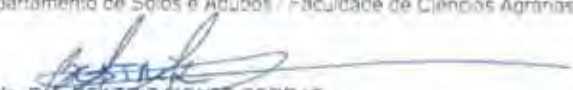
AUTOR: MAURÍCIO GOMES DE ANDRADE

ORIENTADOR: Prof. Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de DOUTOR EM AGRONOMIA (CIÊNCIA DO SOLO) - pela Comissão Examinadora:


Prof. Dr. WANDERLEY JOSE DE MELO
Departamento de Tecnologia / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal


Profa. Dra. MARA CRISTINA PESSOA DA CRUZ
Departamento de Solos e Adubos / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal


Profa. Dra. BEATRIZ MONTE SERRAT
Departamento de Solos e Engenharia Agrícola / Universidade Federal do Paraná


Prof. Dr. MARCOS OMIR MARQUES
Departamento de Tecnologia / Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias de Jaboticabal


Prof. Dr. OTAVIO ANTONIO DE CAMARGO
Centro de Solos / Instituto Agronômico de Campinas

Data da realização: 04 de novembro de 2011

DADOS CURRICULARES DO AUTOR

MAURÍCIO GOMES DE ANDRADE – nasceu em Presidente Prudente-SP, no dia 03 de abril de 1955, realizou todo o Ensino Fundamental e Médio em sua cidade natal. Ingressou no curso de Licenciatura e Bacharelado em Química, na Pontifícia Universidade Católica do Paraná – PUC-PR, em Curitiba-PR, formando-se em 1981. Em fevereiro de 1980, iniciou suas atividades como professor substituto no antigo Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná – CEFET/PR - Câmpus de Curitiba, hoje Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, onde trabalha como professor de Química do Departamento Acadêmico de Química e Biologia desde de 1984. Em 1990, concluiu o curso de especialização em Análise Instrumental no Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG. Em julho de 2008, obteve o título de Mestre em Ciência do Solo pela Universidade Federal do Paraná – UFPR, na área de concentração: Qualidade e Sustentabilidade Ambiental, com dissertação de título: “Fitorremediação em bioensaio com solos de área de mineração e processamento de chumbo, avaliada sob diferentes métodos de extração”. Em fevereiro de 2009, iniciou o curso de doutorado no Programa de Agronomia/Ciência do Solo, na Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Câmpus de Jaboticabal e obteve o título em 04 de novembro de 2011.

Ainda que eu falasse

A língua dos homens

E falasse a língua dos anjos

Sem amor, eu nada seria.....

(Legião Urbana)

Aos meus queridos pais,

Maria Cândida Gomes de Andrade

Antonio Nunes de Andrade (*in memoriam*),

torcedores implacáveis do meu trabalho,

Às lindas mulheres com as quais convivo desde que nasceram,

Beatriz Ott Andrade

Bianca Ott Andrade

Uma vida prazerosa ao lado delas,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

Foram diversas as pessoas que participaram com algum tipo de contribuição neste trabalho, portanto peço perdão antecipado por omissões que venha a cometer e que os amigos relevem essas eventuais faltas.

Ao Prof. Dr. Wanderley José de Melo, pela orientação, apoio, companheirismo e amizade durante o desenvolvimento deste trabalho;

À UNESP – Universidade Estadual Paulista e à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Agronomia/Ciências do Solo, pela oportunidade de acreditar em meu potencial;

Aos professores Dr. Ely Nahas, Dr. Jairo Osvaldo Cazetta , Dr. João Antônio Galbiatti, Dr. José Carlos Barbosa, Dr. Manoel Evaristo Ferreira, Dra. Mara Cristina Pessôa da Cruz, Dr. Marcos Omir Marques e Dr. Renato de Mello Prado, da UNESP – Câmpus de Jaboticabal, pelas importantes sugestões e auxílios que enriqueceram este trabalho;

Aos membros da banca examinadora, professores Dra. Beatriz Monte Serrat, Dra. Mara Cristina Pessôa da Cruz, Dr. Marcos Omir Marques e Dr. Otávio Antônio de Camargo, pela inestimável contribuição na conclusão desta tese com suas sugestões;

Aos meus colegas da UTFPR - Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus de Curitiba, em especial aos professores Dra. Edilsa Rosa da Silva, Dra. Fátima de Jesus Bassetti, Dra. Lívia Mari Assis, Dra. Valma Martins Barbosa, Msc. Israel Rede, Dr. João Batista Floriano, Dr. Julio César Rodrigues de Azevedo, Dr. Marcelo Real Prado e Dr. Thomaz Aurélio Pagioro, pelo companheirismo, apoio e sugestões ao nosso trabalho;

Aos funcionários técnicos da UNESP - Câmpus de Jaboticabal, em especial a Sueli A. S. Leite e Roberto A. Chelli, do Laboratório de Biogeoquímica, aos funcionários

da Fazenda de Ensino, Pesquisa e Produção, que contribuíram na instalação do experimento em campo;

Aos amigos e colegas do Programa de Pós-Graduação, especialmente a Alan Rodrigo Panosso, Terezinha Ferreira Xavier, Ciro Franco Fiorentin, André Suêlto Tavares de Lima, Eduardo Barretto Figueiredo e Ricardo de Oliveira Bordonal, por termos dividido a convivência diária no transcorrer do nosso curso na UNESP – Câmpus de Jaboticabal;

A todos o meu sincero sentimento de profunda gratidão

SUMÁRIO

	Página
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	iv
LISTA DE TABELAS	v
LISTA DE ABREVIações, ACRÔNIMOS E SIGLAS	viii
RESUMO	x
SUMMARY	xi
CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS	1
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1 A CONTEXTUALIZAÇÃO ENTRE URBANIZAÇÃO X LODO DE ESGOTO	3
2.2 OS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) CONTIDOS NO LODO DE ESGOTO	4
2.3 OS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) PREVISTOS NA RESOLUÇÃO CONAMA 375/2006 E OS SOLOS	10
2.3.1 Mobilidade dos Elementos-Traço nos Solos	17
2.4 OS ELEMENTOS-TRAÇO PREVISTOS NA RESOLUÇÃO CONAMA 375/2006 E SEUS COMPORTAMENTOS NAS PLANTAS	22
2.5 OS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) NOS CORRETIVOS, FERTILIZANTES MINERAIS E ORGÂNICOS	29
2.6 METODOLOGIAS DE DIGESTÃO PARA OS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) NOS SOLOS, SEDIMENTOS, FERTILIZANTES MINERAIS E LODOS	31
2.7 EXPERIMENTOS DE LONGA DURAÇÃO COM LODO DE ESGOTO APLICADO AO SOLO	33
2.8 HIPÓTESE E OBJETIVOS	34
3 REFERÊNCIAS	35

CAPÍTULO 2 – IMPACTO DA APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO POR LONGA DURAÇÃO NOS TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM DOIS LATOSSOLOS	45
RESUMO	45
1. INTRODUÇÃO	46
2. MATERIAL E MÉTODOS	47
2.1 CARACTERÍSTICAS DAS ÁREAS EXPERIMENTAIS	47
2.2 AMOSTRAGEM DOS SOLOS	49
2.3 ANÁLISES QUÍMICAS DO LODO DE ESGOTO, SOLOS, FERTILIZANTES, CORRETIVO E MATERIAIS CERTIFICADOS UTILIZADOS NO EXPERIMENTO	50
2.4 INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA	53
2.5 FERTILIZAÇÃO DOS SOLOS, INSTALAÇÃO E CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO	54
2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA	56
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
3.1 TEORES DOS ELEMENTOS-TRAÇO NAS AMOSTRAS DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS.....	57
3.2 TEORES MÉDIOS DOS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn) NO LODO DE ESGOTO, CALCÁRIO, SUPERFOSFATO SIMPLES E CLORETO DE POTÁSSIO APLICADOS AOS SOLOS NO CICLO AGRÍCOLA DE 2009/2010	59
3.3 TEORES MÉDIOS DOS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn) NOS SOLOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO CICLO AGRÍCOLA DE 2009/2010	62
3.4 TEORES MÉDIOS DOS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn) NOS SOLOS APÓS A INSTALAÇÃO DO CICLO AGRÍCOLA DE 2009/2010	64
4 CONCLUSÕES	68
5 REFERÊNCIAS.....	69

CAPÍTULO 3 – ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS E PLANTAS DE MILHO EM EXPERIMENTO DE TREZE ANOS COM APLICAÇÕES ANUAIS DE LODO DE ESGOTO	75
RESUMO	75
1 INTRODUÇÃO	76
2 MATERIAL E MÉTODOS	77
2.1 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL.....	77
2.2 INSTALAÇÃO, FERTILIZAÇÃO DOS SOLOS E CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO	79
2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA	82
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	83
3.1 TEORES DOS ELEMENTOS-TRAÇO NAS AMOSTRAS DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS.....	83
3.2 TEORES DOS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) NOS SOLOS NO 13º ANO DE EXPERIMENTAÇÃO.....	83
3.3 TEORES DOS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) NA FOLHA PARA DIAGNOSE, PARTE AÉREA E GRÃOS	86
3.3.1 Folha para diagnose e parte aérea	86
3.3.2 Grãos.....	91
3.3.3 Acumulado de elementos-traço nos grãos e parte aérea	93
3.4 PRODUÇÃO DE GRÃOS E MATÉRIA SECA DA PARTE AÉREA DE MILHO.....	95
4 CONCLUSÕES	97
5 REFERÊNCIAS.....	97

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

CAPÍTULO 1	Página
Figura 1 Composição geral dos esgotos.	5
CAPÍTULO 2	
Figura 1 Esquema do sistema de geração química de vapor de mercúrio (Varian Modelo VGA-76P).	54
CAPÍTULO 3	
Figura 1 Teores de cobre nas folhas, parte aérea e grãos das plantas de milho.	88
Figura 2 Teores de zinco nas folhas, parte aérea e grãos das plantas de milho.	89
Figura 3 Teores de bário nas folhas e parte aérea das plantas de milho.	90
Figura 4 Acúmulo do elemento cobre nos grãos e parte aérea de milho, no 13 ^o ano de aplicação de LE.	93
Figura 5 Acúmulo do elemento bário na parte aérea na planta de milho, no 13 ^o ano de aplicação de LE.	94
Figura 6 Acúmulo do elemento Zn nos grãos e parte aérea na planta de milho, no 13 ^o ano de aplicação de LE.	94
Figura 7 Produção de grãos e matéria seca da parte aérea.	96

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1	Página
Tabela 1 Características dos elementos-traço que estão previstos de serem avaliados na resolução 375 do CONAMA (2006).....	6
Tabela 2 Valores orientadores dos elementos-traço da resolução 420 CONAMA e decisão de diretoria nº 195/2005-E da CETESB para solos no Estado de São Paulo. ..	12
Tabela 3 Faixas e teores totais médios de referência dos elementos-traço previstos na resolução 375 (CONAMA, 2006) em solos.....	14
Tabela 4 Mobilidade das principais espécies químicas inorgânicas dos elementos- - traço previstos na resolução 375 (CONAMA, 2006) na solução do solo.	19
Tabela 5 Espécies químicas inorgânicas principais dos elementos-traço previstos na resolução 375 (CONAMA, 2006) na solução do solo.	23
Tabela 6 Elementos-traço previstos na resolução 375 (CONAMA, 2006), sua função biológica e toxicidade para plantas e animais.	24
Tabela 7 Faixas de teores naturais e fitotóxicos de elementos-traço em plantas.	26
Tabela 8 Teores comuns dos elementos-traço em lodo de esgoto e alguns insumos agrícolas utilizados na prática da agricultura que podem poluir os solos.	30
Tabela 9 Concentrações máximas permitidas dos elementos-traço no lodo de esgoto (base seca) pela resolução 375 e valores orientadores (investigação agrícola) para solos pela resolução 420.....	31
 CAPÍTULO 2	
Tabela 1 Valores médios da composição granulométrica em diferentes camadas de LATOSSOLO VERMELHO eutroférico argiloso (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico textura média (LVd).....	48
Tabela 2 Atributos químicos do LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e do LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd) antes da instalação do experimento.	50
Tabela 3 Atributos do potencial agronômico do lodo de esgoto (base seca) aplicado no período de 2009/2010.	51

Tabela 4 Programa de aquecimento em forno de micro-ondas com cavidade e frascos fechados para digestão de solos, vegetais e materiais certificados. (temperatura de trabalho: 175 ± 5 °C)	52
Tabela 5 Parâmetros operacionais utilizados na determinação do elemento químico Hg por CVG-ICP OES Varian com configuração axial na análise das amostras de solos...53	53
Tabela 6 Parâmetros operacionais do ICP-OES Varian Vista Pró e ICP-OES Thermo Scientific com configuração axial usados para análise dos elementos-traço As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se e Zn, na análise das amostras de solos, sedimento, lodo e material certificado.	55
Tabela 7 Doses de calcário aplicadas para a elevação da saturação por bases para 70%.	56
Tabela 8 Teores dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) obtidos dos materiais certificados sedimento marinho - NIST SRM 2702, solo contaminado com lodo de esgoto - RTC CRM 005-050 e lodo de esgoto - RTC CRM 029-050.	58
Tabela 9 Teores médios dos elementos traço (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn) nos insumos agrícolas (lodo de esgoto, calcário, superfosfato simples, cloreto de potássio) aplicados no ciclo agrícola 2009/2010 e valores máximos permitidos pela Resolução 375 (CONAMA, 2006) e Instrução Normativa 27 (MAPA, 2006). (n=3).....	61
Tabela 10 Teores médios dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) em LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd) na profundidade de 0,0 - 0,20 m, que receberam LE por 12 anos, antes da semeadura, no ciclo agrícola de 2009/2010.....	63
Tabela 11 Teores médios dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) em LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd), na profundidade 0,0 - 0,20 m, 70 dias após receber LE (13 ^o ano) e semeadura de milho no ciclo agrícola de 2009/2010.	66
Tabela 12 Quantidades de ET adicionados aos solos através da aplicação de LE no ciclo agrícola de 2009/2010 (13 ^o ano).....	67

CAPÍTULO 3

Tabela 1 Atributos químicos do LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd) antes da instalação do décimo terceiro ano de experimentação.....	79
Tabela 2 Doses de calcário aplicadas para a elevação da saturação por bases para 70%.....	80
Tabela 3 Fertilização química complementar no LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd) no décimo terceiro ano de experimentação.....	81
Tabela 4 Teores dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) obtidos nos materiais certificados folhas de tomate - NIST SRM 1573a e solo contaminado com lodo de esgoto - RTC CRM 005-050.....	84
Tabela 5 Teores médios dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) em LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd), na profundidade 0,0 - 0,20 m, 70 dias após receber LE (13º ano) e semeadura de milho no ciclo agrícola de 2009/2010.....	85
Tabela 6 Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de Ba, Cu e Zn na parte aérea completa e na folha, e Cu e Zn em grãos para plantas de milho e os solos (LVef e LVd) tratados com fertilização convencional e com lodo de esgoto.	91

LISTA DE ABREVIações, ACRÔNIMOS E SIGLAS

ABIA – Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

CRM – *Certified Reference Material*

DBC - Delineamento Experimental em Blocos Casualizados

ETs – Elementos-Traço

ETEs - Estações de Tratamento de Esgotos

IAC – Instituto Agrônomo de Campinas

ICP-EOS - *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LE – Lodo de Esgoto

LVd - LATOSSOLO VERMELHO distrófico

LVef - LATOSSOLO VERMELHO eutroférico

MAPA – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

NBR – Norma Brasileira

NIST – National Institute of Standards and Technology

NPK – Nitrogênio, Fósforo e Potássio

pH – potencial Hidrogeniônico

SDA - Secretaria de Defesa Agropecuária

SRM – *Standad Reference Material*

PRNT - Poder Relativo de Neutralização Total

USEPA - *United State Environmental Protection Agency*

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

VI – Valor de Investigação

VP – Valor de Prevenção

VRQ – Valor de Referência de Qualidade

ELEMENTOS-TRAÇO As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se E Zn EM LATOSSOLOS E PLANTAS DE MILHO APÓS TREZE APLICAÇÕES ANUAIS DE LODO DE ESGOTO

RESUMO – O uso do lodo de esgoto (LE) com finalidade agronômica e/ou condicionador é uma das alternativas ambientalmente e economicamente atraente, quando comparadas a outros destinos (incineração, aterro sanitário, etc.). As substâncias inorgânicas potencialmente tóxicas contidas no LE são uma das maiores preocupações ao meio ambiente e à cadeia trófica. O objetivo deste trabalho foi avaliar os teores e o efeito cumulativo dos elementos As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn, em dois LATOSSOLOS VERMELHOS (um eutroférico – LVef, e um distrófico – LVd) e plantas de milho (*Zea mays* L.) cultivadas nos mesmos após a aplicação de LE por treze anos ininterruptos. Em condições de campo e delineamento experimental de blocos ao acaso, cada solo recebeu quatro tratamentos (0; 5; 10 e 20 t de LE ha⁻¹) com cinco repetições. Amostras dos insumos agrícolas aplicados na cultura do milho, LE, solos, materiais vegetais e materiais de referência certificados foram digeridas em forno de micro-ondas (método 3051A), e os analitos foram quantificados por ICP-OES. Após 13 aplicações anuais sucessivas de LE no LVef e LVd, os maiores teores dos ETs foram encontrados no LVef e ainda não atingiram o valor de investigação (VI) agrícola (mais restritivo) da resolução 420 do CONAMA. Persistindo a atual taxa de aplicação de LE e teores médios de ET incorporados aos solos, é de se esperar que o Ba, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn serão os primeiros elementos a atingir o VI no LVef. Para o LVd, o primeiro elemento a atingir o VI é o Cr somente. Os teores de ET encontrados nos insumos agrícolas não devem causar impacto ambiental imediato. Os ETs não proporcionaram fitotoxicidade ou contaminação nas partes aéreas, folhas para diagnose e grãos das plantas de milho.

Palavras-chave: insumos agrícolas, fitotoxicidade, poluição do solo, fertilizantes, metais.

TRACE ELEMENTS As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se AND Zn IN LATOSOLS AND AND MAIZE PLANTS AFTER THIRTEEN ANNUAL APPLICATIONS OF SEWAGE SLUDGE

SUMMARY - The use of sewage sludge (SS) as agronomic and/or soil conditioner purposes presents a correct environmental and economically attractive alternative when compared to other disposal methods as incineration and landfills. The potentially toxic inorganic substances contained in SS is a major concern for the environment and food chain. This work aimed evaluate the content and the cumulative effect of the Trace Elements (TE) As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, and Zn in two different soils: an Eutroferric Clayed Red Latosol (Typic Eutrorthox – “E”) and a Dystrophic Red Latosol (Typic Haplorthox – “H”) and with maize plants (*Zea mays* L.) growth after fertilize the soil with SS for thirteen years continuously. Under field conditions and under a randomized blocks experimental design each soil received four treatments (0, 5, 10, and 20 t of SS ha⁻¹) with five replications. Fertilizers, SS, soils, vegetal materials, and the reference material were digested in microwave oven (method 3051A) and the analytes were quantified by ICP-OES. After thirteen years fertilizing the soil with SS in the soils “E” and “H”, the higher amounts were found in the “E” and these amounts did not reach the agricultural investigation value (more restrictive) yet. Persisting the actual fertilization rate of SS and an average amount of TE incorporated in the soil, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, and Zn will be probably the firsts elements to reach the agricultural investigation value in the “E”. To “H”, the first element to reach this value will be probably Cr. The TE found in the fertilizers should not cause immediate environmental impact. The TE did not provide neither phytotoxicity nor contamination in the maize aerial part, diagnose leaf, and grains.

Keywords: agricultural inputs, phytotoxicity, soil pollution, metals, fertilizers.

CAPÍTULO 1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

1 INTRODUÇÃO

Conforme a NBR 10.004 (ASSOCIAÇÃO ...2004), lodo de esgoto (LE) é um resíduo rico em matéria orgânica gerado durante o tratamento das águas residuárias nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). Biossólido também é o nome dado ao lodo de esgoto, tratado ou processado, com características que permitam sua reciclagem de maneira racional e ambientalmente segura. No entanto, o uso agrícola de LE é frequentemente limitado pela presença de contaminantes tais como: microrganismos patogênicos, compostos orgânicos persistentes e substâncias inorgânicas doravante denominadas elementos-traço (ET). Atendendo aos limites estabelecidos para contaminantes da resolução 375 (CONAMA, 2006), o LE pode resultar em excelente produto fertilizante a ser utilizado com segurança na agricultura.

Os elementos-traço arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, molibdênio, níquel, chumbo, selênio e zinco da resolução 375 (CONAMA, 2006), que trata da disposição de LE em solos, formam um grupo de espécies químicas inorgânicas com particularidades relevantes, sendo de ocorrência natural no meio ambiente, assim como são elementos químicos acessórios na constituição de rochas. Muitos desses elementos químicos, por estarem frequentemente associados à toxicidade, vegetal e animal, exigem tratamento diferenciado em relação aos xenobióticos (compostos sintetizados pelo homem). Comprovadamente, parte desses elementos químicos possui essencialidade vital para plantas (Cu, Mo, Ni, Zn) e animais (Cu, Cr, Mo, Ni, Se, Zn), assim como extensa aplicabilidade industrial que todos eles apresentam na fabricação de equipamentos e, por conseguinte, na melhoria da qualidade de vida humana por meio de produtos manufaturados.

O crescimento populacional tem demandado a necessidade de aumento na produção de alimentos e bens de consumo. Assim, à medida que se resolvem alguns dos problemas gerados, criam-se outros, como o desequilíbrio biológico, a poluição ambiental e o acúmulo de resíduos urbanos e industriais. Portanto, é imperioso o

desenvolvimento de sistemas de produção sustentáveis e o destino ambiental e economicamente correto para os resíduos gerados pelas atividades realizadas pelo homem.

A elevada concentração populacional (84,35 %) em centros urbanos brasileiros (IBGE, 2011) e a exigência cada vez maior de bens de consumo têm levado à produção de grandes quantidades de resíduos, como o lodo das Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) dentre tantos outros descartes (MELO, 2007).

Atualmente, uma das mais importantes estratégias que consiste em reduzir, reutilizar e reciclar (3 Rs) resíduos para diminuir o impacto ambiental da chamada “vida moderna”, está em buscar o desenvolvimento sustentável através da reciclagem.

No tocante aos ETs (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn), a resolução 375 (CONAMA, 2006) limita o conteúdo em LE e também as quantidades máximas desses elementos químicos que podem ser adicionadas em solos de áreas agrícolas ou em recuperação, em uma ou várias aplicações, assim como a resolução 420 (CONAMA, 2009) delimita suas concentrações máximas nesses solos.

Dessa maneira, é fundamental a pesquisa *in situ*, no campo, do comportamento dos ETs na camada superficial de 0-0,20 m em área cuja aplicação de LE é de longa duração. Entender a dinâmica, fitodisponibilidade e fitotoxicidade desses elementos são tarefas imperiosas, dada a escassa disponibilidade de publicações de experimentos duradouros.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 A CONTEXTUALIZAÇÃO ENTRE URBANIZAÇÃO X LODO DE ESGOTO

Considerando o último censo realizado pelo IBGE (2011), a população urbana no Brasil é de 160.879.708 pessoas, isto é, 84,35% das pessoas que vivem no País habitam em centros urbanos. Essa aglomeração populacional tem levado a sociedade a uma grande produção de resíduos, dentre os quais as águas residuárias e, por conseguinte, o lodo de esgoto. Os grandes centros urbanos concentram os mais complexos problemas ambientais, exigindo atenção especial e estudos multidisciplinares.

No Brasil, segundo o censo do IBGE 2008, 55,2% dos municípios possuíam coleta de esgoto por rede geral; entretanto, apenas 68,8% destes eram tratados. Apenas 28,5% das cidades brasileiras tratam esgotos. A região Sudeste, a mais populosa, apresenta 95,1% dos domicílios urbanos ligados à rede coletora de esgotos. O destaque na região Sudeste é o Estado de São Paulo, que apresenta 99,8% de todos os municípios com rede coletora de esgotos, e, destes, 78,4% tratam os esgotos, isto é, somente 82,1% dos domicílios estão ligados à rede coletora.

Apenas 48,4% dos municípios da região Sudeste tratam os esgotos e não dão destino adequado, isto é, os resíduos gerados e coletados são dispostos em aterros sanitários ou descartados por vazadouros a céu aberto (IBGE, 2011).

Portanto, a intensa atividade desenvolvida pelos seres humanos tem levado à produção de uma quantidade de resíduos que beira o descontrole da situação. Essa demanda tem desafiado a sociedade a buscar melhoria nas condições ambientais antes que o meio ambiente entre em colapso total e, por fim, à exaustão de forma irreversível.

O desafio da sociedade como um todo, setor produtivo, empresas públicas e privadas, assim como autoridades reconhecidamente constituídas, é estabelecer

equilíbrio entre a produção de bens que deem melhor condição de vida e a exploração de recursos naturais de maneira racional e sustentável (ABREU JUNIOR et al., 2005).

Degradar o meio ambiente não é exclusividade do Brasil, pois outros países fizeram, fazem e continuarão a realizar essa agressão à natureza, até que percebam que algo deverá ser feito para proteger o meio ambiente. Neste contexto, até poucas décadas atrás, era prática comum o descarte de toda sorte de resíduos nos corpos hídricos, como se estes fossem recicladores naturais.

Hoje, é muito forte o despertar pelas autoridades constituídas e pela população em geral, a necessidade de conservação do meio ambiente pela implementação de instrumentos legais para resolver e/ou incentivar atividades que produzam melhoria na qualidade de vida e minimização no impacto ao meio ambiente.

Conforme Tsutiya (2000), em 2015, a região metropolitana da cidade de São Paulo produzirá cerca de 286 mil toneladas anuais de LE em base seca, isto é, 785 t dia^{-1} . A aplicação de LE no solo promove alterações das propriedades físicas, diminuindo sua densidade, aumentando a porosidade e a capacidade de retenção de água, condicionando-o a um melhor desenvolvimento das plantas.

Segundo Melo e Marques (2000), a aplicação de LE nos solos agricultáveis é uma alternativa sensata e útil, por ser rico em macronutrientes, com destaque para o nitrogênio, fósforo, enxofre e cálcio, e micronutrientes, como o cobre, ferro, zinco, manganês, boro e molibdênio.

2.2 OS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) CONTIDOS NO LODO DE ESGOTO

Denomina-se LE o subproduto de consistência semissólida originado do tratamento de águas residuárias servidas em esgoto sanitário doméstico e industrial (Figura 1), assim como outras águas diversas, cujas matrizes agregam sais, íons,

microrganismos patógenos, materiais orgânicos e inorgânicos em suspensão ou dissolvidos, além de precipitados de fósforo, biomassa microbiana e materiais húmicos formados durante a decomposição aeróbia e/ou anaeróbia da carga orgânica contida nos esgotos e em outras matrizes tratadas (SCHOWANEK et al., 2004).



Figura 1 Composição geral dos esgotos (MELO; MARQUES, 2000).

Considera-se elemento-traço toda espécie química natural que está presente no meio ambiente em baixas concentrações, usualmente $<1.000 \text{ mg kg}^{-1}$ ou $<0,1\%$ (PIERZYNSKI et al., 1994; SPARKS, 2003). Essa denominação tem sido melhor aceita em muitas publicações (McBRIDE, 1994; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; SPARKS, 2003) em relação à expressão “metal pesado”, a qual nunca foi oficializada por algum organismo ligado à área de química (p.e., IUPAC).

Os elementos químicos do bloco *d* ou elementos químicos de transição (Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni e Zn) da classificação periódica dos elementos, têm seu penúltimo nível eletrônico expandido de 8 a 18 elétrons no subnível *d* (onde se incluem os elementos representativos As, Se e Pb), assim, eles aumentam sua carga nuclear da esquerda para a direita nos períodos da classificação periódica. Como os elétrons externos protegem incompletamente a carga nuclear (elétrons *d* protegem menos que os *p* e estes menos que os *s*), esta passa a atrair mais os elétrons, ocorrendo diminuição do

raio atômico e, por conseguinte, o tamanho do átomo. Logo, os volumes atômicos dos elementos são pequenos; em consequência, as densidades absolutas ou massas específicas desses elementos são elevadas; por isso, são denominados “metais pesados”. Em geral, suas densidades absolutas apresentam valores superiores a 5 g cm^{-3} , pontos de fusão e ebulição elevados e entalpia de vaporização relativamente grande (LEE, 1999).

Os ETs (Tabela 1) estão presentes naturalmente nos solos, mesmo que não tenha ocorrido intervenção antrópica no ambiente. A aplicação de fertilizantes, defensivos agrícolas, calcários, esterco e lodos de esgoto, compostos de lixo, dejetos de suínos, prática da mineração, etc., são potenciais fontes de contaminação de solos.

Tabela 1 Características dos elementos-traço que estão previstos de serem avaliados na resolução 375 do CONAMA (2006).

Elemento químico	Número atômico	Massa atômica (u)	Massa específica (g cm^{-3})	Grupo	Característica	Estado físico (25 °C)
As	33	74,922	5,72	15	Semimetal	sólido
Ba	56	137,34	3,51	2	Metal	sólido
Cd	48	112,40	8,65	12	Metal	sólido
Cr	24	51,996	7,19	6	Metal	sólido
Cu	29	63,54	8,96	11	Metal	sólido
Hg	80	200,59	13,579	12	Metal	líquido
Mo	42	95,94	10,28	6	Metal	sólido
Ni	28	58,71	8,9	10	Metal	sólido
Pb	82	207,19	11,4	14	Metal	sólido
Se	34	78,96	4,79	16	Não metal	sólido
Zn	30	65,37	7,14	12	Metal	sólido

Fonte: Lee (1999).

Entre os ETs da resolução 375 (CONAMA, 2006), não se conhece nenhuma função biológica para arsênio, bário, cádmio, chumbo e mercúrio. O elemento químico

arsênio (As) é considerado uma das substâncias inorgânicas mais perigosas à saúde humana.

O As pode apresentar-se em quatro estados de oxidação: arsina (3^-), estado elementar (0), arsenito (3^+) e arsenato (5^+). Quando a condição do solo é óxica (pH 5-8 e Eh > 200 mV), o arsênio é encontrado na forma As^{5+} , e em condições anóxicas, é encontrado na forma As^{3+} (SMITH et al., 1998).

O metal Ba é muito tóxico e não cumulativo quando ingerido pelo homem, sendo eliminado através das fezes e urina em 1 a 2 semanas. A pequena quantidade restante de Ba no corpo humano armazena-se nos ossos e dentes. Compostos de Ba são usados para produção de tintas, vidros, contraste em diagnóstico de raios X, produção de borracha, fluido para perfuração de poços de petróleo, etc.

O elemento químico cádmio (Cd) não é encontrado no estado puro na natureza, ele é encontrado principalmente associado a sulfetos em minérios de Cu, Pb e Zn, e é um elemento relativamente raro. Por possuir várias propriedades físicas e químicas semelhantes ao Zn, assim se explica a ocorrência dos dois metais juntos na natureza, sendo encontrado em traços, 2 a 3 mg kg⁻¹ de minério de Zn extraído. O estado de oxidação em que se apresenta é 2^+ . O Cd e seus compostos são amplamente utilizados em revestimentos de superfícies metálicas, pigmentos de tintas e vidros, produção de ligas metálicas, constituinte de amálgama em odontologia, banhos eletrolíticos, confecção de baterias, fungicidas, na indústria de fabricação de plástico, etc. (LEE, 1999).

O elemento químico de transição cromo (Cr) apresenta os seguintes estados de oxidação: os compostos de Cr (2^+) são fortes agentes redutores, os compostos de Cr (3^+) são os mais estáveis e mais importantes, os compostos de Cr (6^+) são fortes agentes oxidantes (MAHAN; MYERS, 1995; SHRIVER et al., 2008).

O Cr é um contaminante potencial de solos, de sedimentos, de águas superficiais e subterrâneas, e do ar. A toxicidade e a mobilidade do Cr dependem de seu estado de oxidação. O Cr (3^+) é relativamente imóvel, mais estável e menos tóxico que o Cr (6^+).

Pequenas quantidades, ditas “traço”, de Cr são necessárias na alimentação dos mamíferos. A insulina e o íon Cr (3^+) estão envolvidos na manutenção do nível adequado de glicose na corrente sanguínea. Assim, certos casos de diabetes podem estar ligados a deficiências no metabolismo do Cr. Sais de Cr em quantidades relativamente grandes podem ser cancerígenos quando ingeridos ou em contato com a pele (LEE, 1999).

O elemento químico de transição cobre (Cu - do latim *cuprum*) apresenta os seguintes estados de oxidação: os compostos de Cu (1^+) são menos importantes, e os compostos de Cu (2^+) são os mais abundantes (DEER et al., 2000, MAHAN; MYERS, 1995).

Vários compostos de Cu são utilizados na agricultura; a “mistura de Bordeaux” ou calda bordalesa é o hidróxido de cobre (II), obtido pela mistura de sulfato de cobre (II) (CuSO_4) e hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), importante fungicida para plantações de uvas e batatas. Biologicamente importante, uma pessoa acumula cerca de 100 mg de Cu e é encontrado em várias enzimas do grupo das oxidases, nos transportadores de oxigênio em certos invertebrados e no sistema fotossintético (LEE, 1999).

O elemento químico de transição mercúrio (Hg - do latim *hydrargyrum*) é o único metal líquido à temperatura ambiente, o que se deve à elevada energia de ionização, que dificulta a participação dos elétrons em ligações metálicas. A toxicidade, biodisponibilidade e mobilidade do mercúrio no meio ambiente dependem do estado de oxidação e da forma química em que se encontram. São três estados de oxidação do mercúrio: Hg^0 - gasoso, Hg_2^{2+} o íon mercúrio (I), que é pouco estável, e Hg^{2+} o íon mercúrio (II), o mais estável. O mercúrio elementar tende a se oxidar e formar compostos orgânicos e inorgânicos altamente tóxicos a toda a biota. Os compostos

orgânicos formados por radicais alquils curtos estão entre os mais perigosos aos seres humanos (LEE, 1999; MAHAN; MYERS, 1995).

Com estados de oxidação variando de 2^- a 6^+ , sendo os mais estáveis 4^+ e 6^+ , o molibdênio (Mo) é um metal de transição de reconhecida essencialidade biológica para plantas e animais. Em pequenas quantidades, é empregado na produção de aços-liga bastante duros, usados na fabricação de ferramentas de corte e máquinas operatrizes. Na forma de MoS_2 , possui estrutura lamelar e é um excelente lubrificante (LEE, 1999).

O elemento químico de transição níquel (Ni) no solo tem como origem geoquímica as rochas magmáticas (máficas e ultramáficas). Apresenta-se como principal estado de oxidação o íon Ni^{2+} , o qual é estável em solução. Entre tantas fontes impactantes, o Ni pode ser incorporado ao solo pelo uso de calcários e fertilizantes fosfatados (MAHAN; MYERS, 1995; SHRIVER et al., 2008).

O elemento representativo chumbo (Pb do latim *plumbum*) apresenta os estados de oxidação Pb (2^+), que é o mais comum, e Pb (4^+) (RUSSEL, 1994; SHRIVER et al., 2008). No principal minério de chumbo, a galena (sulfeto de chumbo (II) – PbS), a substituição de Pb por outros metais não é muito comum, porém os elementos que ocorrem em pequena quantidade são: Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Fe, Mn, Sb, Sn, Tl e Zn, ou, em muitos casos, podem estar presentes em minerais que formam impurezas, como: sulfeto de prata - Ag_2S , blenda, calcopirita, etc. (DEER et al., 2000).

Os compostos inorgânicos do Pb estão presentes em muitos produtos industriais e comerciais, incluindo tintas, plásticos, baterias, ligas metálicas, inseticidas, cabos elétricos e cerâmicas. Seu uso diversificado é atribuído principalmente à sua maleabilidade e resistência à corrosão. Entretanto, o consumo mundial de Pb vem diminuindo de forma acentuada, principalmente nos países industrializados, basicamente por problemas de contaminação ambiental e por sua toxicidade para o ser humano. Ao lado disso, vêm-se desenvolvendo substitutos deste metal por outros produtos menos tóxicos.

O elemento químico não metal selênio (Se), com os principais estados de oxidação 4^+ e 6^+ , possui considerável similaridade química com o enxofre (S), especialmente quanto às suas formas e compostos, o que explica a associação de Se a minerais contendo enxofre. É um elemento químico essencial para a maioria das formas de vida (LEE, 1999).

Na indústria, o Se e seus compostos são empregados na fabricação de aços inoxidáveis, componentes eletrônicos, borracha vulcanizada, células fotoelétricas (converte luz em eletricidade), vidros, materiais fotográficos, artigos de impressão, na xerografia, na formulação de reagentes químicos, plásticos, lubrificantes, na indústria cosmética e farmacêutica, catalisadores de reações químicas, etc.

O elemento químico de transição zinco (Zn do latim *zincum*) apresenta o estado de oxidação Zn (2^+) (DEER et al., 2000; MAHAN; MYERS, 1995). É um elemento químico essencial ao metabolismo humano, e uma pessoa adulta acumula cerca de 2 g de Zn, o qual participa na catálise enzimática em cerca de 20 enzimas (p.e., anidrase carbônica, carboxipeptidase, fosfatase alcalina, desidrogenase, aldoses, álcool desidrogenase, etc.). Funciona como agente que intervém no metabolismo de proteínas, carboidratos e ácidos nucleicos, de animais e plantas superiores. É considerado metal de baixa toxicidade (ALLOWAY, 1995; CETESB, 2001; LEE, 1999).

2.3 OS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) PREVISTOS NA RESOLUÇÃO CONAMA 375/2006 E OS SOLOS

Os solos, quando comparados aos outros componentes da biosfera (ar, água e biota), apresentam características ímpares. Os solos comportam-se como um tampão natural por controlar o transporte de espécies químicas e outras substâncias para a atmosfera, a hidrosfera e a biota, por comportarem-se como um filtro natural para os contaminantes químicos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Por meio do conteúdo total de ET nos solos, pode-se avaliar a extensão da contaminação química de áreas

em que ocorrem atividades humanas ou processos naturais, porém o comportamento do ET no solo depende do tipo de espécie química em que se apresenta. Essa espécie química é muito influenciada pelo pH, solubilidade, quantidade presente na solução do solo e interação com os colóides do solo.

No gerenciamento da qualidade dos solos, tanto em nível preventivo quanto corretivo, os manuais da CETESB (2001, p.17) definem a qualidade dos mesmos da seguinte maneira:

Um solo pode ser considerado “limpo” quando a concentração de um elemento ou substância de interesse ambiental é menor ou igual ao valor de ocorrência natural. Esta concentração foi denominada como valor de referência de qualidade, e estes números não serão fixados como padrões em legislação.

O conjunto de valores orientadores de qualidade ambiental para solos, utilizado no Brasil e no Estado de São Paulo, é formado pela resolução 420 (CONAMA, 2009) e decisão de diretoria nº 195/2005-E da CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (Tabela 2).

Os valores de referência de qualidade (VRQ) refletem o teor natural médio dos elementos para um solo sob condições naturais, indicando a não contaminação. Os valores de prevenção (VP) indicam possibilidade de alteração prejudicial à qualidade dos solos, sendo utilizados em caráter preventivo; excedendo-se no solo, obrigatoriamente, deverá ser feito o monitoramento dos impactos que venham a ocorrer. Já os valores de investigação (VI) indicam a concentração-limite em que acima deles existem riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana. Uma vez excedido esse limite, a área é considerada contaminada e deverá sofrer uma investigação, sendo necessárias ações de intervenção para recuperação ou mitigação dos efeitos deletérios (CETESB, 2005).

Os teores totais dos ETs em solo sem ação antropogênica são resultados da composição química do material de origem (rocha ou sedimento) e grau de

intemperismo. Quando elementos químicos são lançados ao solo, eles podem passar para a solução do solo (na forma de íons) e, a partir desta, seguem vários caminhos: sorção, complexação, migração, precipitação, oclusão, difusão, absorção e volatilização (PIERANGELI, 1999; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Esses processos são determinados pelas características físicas, químicas e mineralógicas do solo.

Tabela 2 Valores orientadores dos elementos-traço da resolução 420 CONAMA e decisão de diretoria nº 195/2005-E da CETESB para solos no Estado de São Paulo.

Elementos- -traço	Referência de qualidade (VRQ)	Prevenção (VP)	Investigação (VI)		
			Agrícola	Residencial	Industrial
-----mg kg ⁻¹ -----					
As	3,5	15	35	55	150
Ba	75	150	300	500	750
Cd	<0,5	1,3	3	8	20
Cr	40	75	150	300	400
Cu	35	60	200	400	600
Hg	0,05	0,5	12	36	70
Mo	<4	30	50	100	120
Ni	13	30	70	100	130
Pb	17	72	180	300	900
Se	0,25	-	-	-	-
Zn	60	300	450	1000	2000

Dentre as propriedades características do solo que afetam a retenção e a mobilidade de metais pesados, estão o potencial hidrogeniônico (pH), a capacidade de troca catiônica (CTC), a quantidade de matéria orgânica, a quantidade e tipo de minerais na fração argila (argilas silicatadas e óxidos) e a competição iônica (MATOS, 1995). Os solos podem ainda apresentar extensa variedade de sítios de adsorção, com várias propriedades de ligação e enorme quantidade de complexos não iônicos e aquo-

iônicos, com elevada capacidade de realizarem adsorção e até participarem dos processos de precipitação dos ETs (MATOS et al., 1995).

Os teores médios e alguns níveis de referência de qualidade ambiental de As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn, encontrados em solos nas literaturas internacionais, encontram-se relacionados na Tabela 3. Conforme Sparks (2003), as fontes de origem dos ETs são principalmente as rochas ou outras formas naturais; também podem contribuir para o enriquecimento dos teores nos solos, os fertilizantes, materiais calcários, lodos de esgoto, águas de irrigação, resíduos da combustão de carvão mineral, emissões de indústrias metalúrgicas e veículos, entre outros.

De ocorrência natural na crosta terrestre, o As está presente em rochas magmáticas e sedimentares. O íon arsenato no solo apresenta comportamento semelhante ao íon fosfato e maior tendência para formar ligação iônica em vez de ligação covalente, em virtude de seu maior caráter metálico (BAIRD, 2002).

O metal alcalino terroso bário (Ba), por ser um redutor ativo, não é encontrado sob forma metálica livre na natureza, assim é encontrado frequentemente como sulfato – BaSO_4 (MAHAN; MYERS, 1995). Segundo Kabata-Pendias e Pendias (2001), nos processos geoquímicos, o Ba^{2+} em geral encontra-se associado ao K^+ em razão de o diâmetro de seus raios iônicos serem muito similares (1,35 Å e 1,33 Å, respectivamente), assim sua ocorrência está ligada à biotita e ao feldspato alcalino. O bário liberado por intemperização é pouco móvel no solo por precipitar facilmente na forma de carbonato e sulfato, estar fortemente adsorvido por argilas, concentrado em concreções de Mn e P, e especificamente sorvido em óxidos e hidróxidos.

O íon Ba^{2+} está presente em pequenas quantidades na grande maioria dos feldspatos, mas só raramente ocorre como constituinte principal, assim os feldspatos só são considerados como variedades de bário quando seu teor em bário excede aproximadamente 2 % de BaO . Além de substituir o potássio, o bário também pode substituir o cálcio e o sódio (DEER et al., 2000). Em alguns solos, o Ba ocorre na forma

móvel denominada holandite (tipo de feldspato), $Ba_2Mn_8O_{16}$, e é facilmente disponibilizado para as plantas.

Tabela 3 Faixas e teores totais médios de referência dos elementos-traço previstos na resolução 375 (CONAMA, 2006) em solos.

Metais	Faixa normal ^(a)	Faixa comum ^(b)	Teor médio ^(c)	Concentração média ^(d)
-----mg kg ⁻¹ -----				
As	<0,1-97	1-50	0,10-40	2,2-25
Ba	10-5000	100-3000	100-3000	84-838
Cd	-	0,01-0,7	0,01-2	0,06-1,1
Cr	1-2000	1-1000	5-1500	7-221
Cu	<1-700	2-100	2-250	6-80
Hg	<0,01-4,6	0,01-0,3	0,01-0,50	0,02-0,41
Mo	<3-15	0,2-5	0,1-40	1-3
Ni	<5-700	5-500	2-750	4-55
Pb	<10-700	2-200	2-300	10-84
Se	<0,1-4,3	0,1-2	0,011	0,05-1,27
Zn	<5-2900	10-300	1-900	17-125

FONTE: (a) Sparks (2003); (b) Lindsay (1979); (c) Bowen (1979); (d) McBride (1994).

Em solos contaminados com Cd, a sua maior parte está associada à fração trocável. Também pode estar adsorvido pelos minerais de argila, carbonatos ou oxidróxidos de ferro e manganês, ou pode ser precipitado como carbonato de cádmio, hidróxido e fosfato. A calagem do solo contribui para aumentar o pH e é uma maneira efetiva para prevenir a absorção de Cd pelas plantas (BAIRD, 2002). O cádmio é encontrado como impureza em minas de Zn (constituindo mais de 1% do conteúdo dos metais de tais minas), Pb e Cu.

O metal de transição cromo concentra-se nas camadas superficiais do solo, encontrado comumente nas formas mais comuns: Cr^{3+} e Cr^{6+} . A forma Cr^{3+} é a menos reativa, é pouco solúvel e mais estável. O Cr^{6+} é bastante solúvel e instável, o que leva a, rapidamente, ser reduzido a Cr^{3+} por complexos orgânicos (BERGMANN, 1992). Assim, a disponibilidade em solo do cromo é afetada pelo pH e o potencial de oxirredução.

O elemento cobre na forma de cátion Cu^{2+} é muito versátil e possui grande habilidade em interagir com os componentes minerais e orgânicos do solo. Precipita-se com os ânions sulfeto, carbonato e hidróxido, demonstrando que é relativamente imóvel no solo. Os óxidos de Fe e Mn, hidróxidos amorfos de Fe e Al, e argilas são capazes de adsorver íons Cu da solução. As substâncias orgânicas formam complexos quelatos orgânicos solúveis e insolúveis com o Cu^{2+} . É abundante nas soluções de todos os tipos de solo, mesmo sendo um dos ETs menos móveis.

Conforme Steinnes (1995), a origem do mercúrio do solo é resumida a: minerais da rocha-mãe; deposição atmosférica; adubos em geral (minerais, orgânicos, lodo de esgoto); calcário e fungicidas mercuriais, no caso de solos agrícolas. Nos solos em geral, inclusive nos cultivados, o Hg concentra-se na camada arável, com teores decrescentes em profundidade, até chegar ao nível da rocha-mãe. Dependendo das condições de redox, o Hg pode ocorrer no solo em três diferentes estados de oxidação, como Hg^0 - gasoso elementar, Hg_2^{2+} o íon mercúrio (I) que é pouco estável e Hg^{2+} o íon mercúrio (II), o mais estável, o primeiro e o último sendo os mais encontrados. Somente uma pequena porção do Hg^{2+} ocorre na solução do solo, e a maior parte encontra-se ligada aos minerais do solo ou adsorvida à superfície sólida do complexo de troca ou ao húmus, este último particularmente em solos ácidos. Infere-se, assim, que a perda por lixiviação é usualmente insignificante. A presença na solução do solo de carbonatos, fosfatos e especialmente sulfetos, ocorre precipitação de compostos de mercúrio (MALAVOLTA, 2006).

Encontrado no solo principalmente como um oxiânion na forma MoO_4^{2-} denominada molibdato, o Mo tem origem terrestre na associação de rochas ácidas magmáticas e granito. É alta a mobilidade de Mo em solos neutros ou alcalinos e média mobilidade em solos ácidos. Em solos ácidos, molibdatos e fosfatos têm comportamento semelhante em relação à forte adsorção aos óxidos hidratados de ferro, e, na absorção, o molibdato compete com o sulfato. A calagem ou adição de fosfato em solos ácidos pode aumentar a biodisponibilidade de Mo, em razão do íon molibdato ser um ácido fraco (McBRIDE, 1994).

A concentração de Ni no solo varia em função da rocha de origem e da intensidade de intervenção antrópica. O níquel é um elemento que ocorre associado a carbonatos, fosfatos e silicatos, sendo estável em solução, e capaz de migrar por longas distâncias. Sua distribuição está ligada à matéria orgânica, óxidos amorfos e frações de argila, sendo que a matéria orgânica possui a capacidade de absorver Ni e torná-lo imóvel. Este elemento também é influenciado pelo pH do solo, pois com sua elevação há menor disponibilidade do metal (BERTON, 1992). A aplicação de calcário, fosfato, ou matéria orgânica diminui a disponibilidade de Ni para as plantas.

O Pb é um dos maiores poluentes do meio ambiente, sendo muito tóxico ao homem (ATSDR, 1999). Nos solos agrícolas, a concentração total de Pb varia, geralmente, de 2 a 200 $mg.kg^{-1}$, concentrando-se nas camadas superficiais (SILVA, 1995). Em solos muito ácidos, assim como naqueles com pH próximo da neutralidade, o Pb pode reagir com o sulfato, preferencialmente, na medida em que o pH se eleva, e, em solos alcalinos, este tenderia a associar-se aos carbonatos de baixa solubilidade (LINDSAY, 1979). Todas essas formas são muito pouco solúveis, e acentua-se ainda mais a insolubilidade à medida que se eleva o pH do meio (SILVA, 1995). Portanto, a disponibilidade do Pb do solo às plantas é baixa devido às reações de insolubilização desse metal, que tem a sua disponibilidade em solo diminuída ainda mais com a adição de calcário e fosfato, e à forte retenção desse elemento químico pelo complexo coloidal (BERTON, 1992).

O selênio é um dos elementos químicos mais dispersos no globo terrestre e é encontrado em quantidades muito pequenas. A quantidade disponível de Se no solo pode ser o principal fator que afeta a sua mobilidade na cadeia alimentar (ZAYED et al., 1998; TERRY et al., 2000). As possíveis formas químicas em que o selênio se apresenta no solo são os íons seleneto, selenito e selenato, selênio elementar e a forma selênio orgânico. No entanto, em um ambiente de solo ácido, o selenato é instável e lixivia facilmente. Em solos ligeiramente ácidos, os íons selenitos prevalecem, mostrando menor mobilidade do que selenatos em razão da sua capacidade de quimiossorção forte em óxidos e aluminossilicatos e precipitar como selenito férrico. Em solos ácidos, úmidos ou ricos em húmus, as formas insolúveis reduzidas de Se tendem a predominar, de modo que a mobilidade e a biodisponibilidade de Se são muito baixas. No entanto, sob condições redutoras, a metilação biológica de Se é possível, formando compostos voláteis que podem mobilizar o elemento (McBRIDE, 1994).

O zinco é um micronutriente que se apresenta em baixa concentração nos solos, pois parte dele está adsorvida às argilas e outra à matéria orgânica. A adsorção de Zn pode ser reduzida com pH baixo (< 7), levando à mobilização e lixiviação. Na solução do solo, a maior parte do zinco encontra-se na forma de complexos orgânicos solúveis, e sua solubilização produz Zn^{2+} , que é a forma mais comum e móvel do solo. Elevadas doses de calcário e fertilizantes fosfatados podem induzir a deficiência de Zn (PRADO, 2008).

2.3.1 Mobilidade dos Elementos-Traço nos Solos

A mobilidade dos ETs nos solos depende da dinâmica da água no perfil do solo e da interação química das espécies químicas com a fase sólida, por meio das reações de adsorção/dessorção, precipitação/dissolução e complexação (ROSS, 1994; CAMARGO et al., 2001; CORNU et al., 2001). Geralmente, a mobilidade dos ETs

(Tabela 4) é maior em solos de textura arenosa e ácidos, com baixa capacidade de troca catiônica (CTC) ou estado de oxidação mais elevado (ROSS, 1994).

Os ETs podem ser encontrados no solo nas seguintes condições (ALLOWAY, 1995): a) na solução do solo; b) adsorvidos eletrostaticamente nos sítios de troca (adsorção não específica); c) incorporados na superfície da fase inorgânica (adsorção específica); d) participando de reações de precipitação e dissolução, e e) ligados a compostos orgânicos. As formas consideradas biodisponíveis são as duas primeiras (a e b) e as outras três (c, d, e) são consideradas como não biodisponíveis (não trocáveis).

A concentração dos ETs na solução da maioria dos solos é bastante baixa, normalmente na faixa de 1 a 1.000 $\mu\text{g.L}^{-1}$, não sendo raros os casos em que estes teores são menores que 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$, o que normalmente está abaixo do limite de detecção de parte dos métodos de análise (McBRIDE, 1994). Nestas condições, esses elementos tendem a ser retidos no solo, principalmente na forma não trocável.

Define-se adsorção como acúmulo de um determinado elemento ou substância química na interface entre a superfície da fase sólida e a solução que está contida no solo (SPOSITO, 2008).

Quando ocorre a interação entre cátions metálicos na forma hidratada e as superfícies das partículas coloidais do solo (SPOSITO, 2008), esta atração é de natureza eletrostática (íons fracamente retidos) e denomina-se adsorção não específica, e forma-se um complexo de esfera externa (JI; LI et al., 1997; MEURER, 2000). Esse fenômeno, na maioria dos casos, apresenta seletividade de um íon pelo outro e está relacionada com o raio iônico hidratado e com a energia de hidratação dos cátions de mesma valência. Um íon que possui raio iônico hidratado grande é retido com menor intensidade, enquanto outro íon com raio pequeno se aproxima mais da superfície do coloide e, conseqüentemente, a atração coulômbica é maior (CAMARGO et al., 2001).

Tabela 4 Mobilidade das principais espécies químicas inorgânicas dos elementos-traço previstos na resolução 375 (CONAMA, 2006) na solução do solo.

Espécie química	Característica para mobilidade	Mobilidade relativa ⁽¹⁾
As ³⁺	Oxiânion arsenito é adsorvido mais fracamente que o arsenato em óxidos metálicos e só em pH mais elevados.	M
As ⁵⁺	Oxiânion arsenato é adsorvido fortemente em óxidos metálicos. Forma precipitados relativamente insolúveis com Fe.	B B
Ba ²⁺	Cátion é insolúvel como sais de sulfato ou carbonato. Pode ser fixado por sítios de troca em argilas.	B B
Cd ²⁺	Cátion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos e argilas. Forma carbonato insolúvel e com sulfeto precipita.	M B
Cr ³⁺	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas. Forma precipitado insolúvel do óxido do metal.	B B
Cr ⁶⁺	Oxiânion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos em pH baixo. Adsorção mais fraca em pH elevado.	M A
Cu ²⁺	Cátion é adsorvido fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas. Forma óxidos metálicos insolúveis e sulfetos. Forma complexos solúveis em pH elevado.	B B M
Hg ²⁺	Cátion é adsorvido moderadamente em óxidos e argilas em pH elevado. Solubilidade relativamente alta de hidróxidos; forma compostos orgânicos voláteis	B M
Mo ⁶⁺	Oxiânion é adsorvido moderadamente em óxidos metálicos em pH baixo. Solúvel e fracamente adsorvido em outros valores de pH.	M A
Ni ²⁺	Cátion é adsorvido fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas. Forma óxidos metálicos insolúveis e sulfetos. Forma complexos solúveis em pH elevado.	B B M
Pb ²⁺	Cátion é adsorvido fortemente em húmus, óxidos metálicos e argilas. Forma óxidos metálicos insolúveis e sulfetos. Forma complexos solúveis em pH elevado.	B B M
Se ⁴⁺	Oxiânion é adsorvido fracamente em óxidos metálicos.	A
Se ⁶⁺	Oxiânion é adsorvido fracamente em óxidos metálicos.	B
Zn ²⁺	Cátion é adsorvido fortemente em óxidos metálicos e argilas; forma sulfetos insolúveis. Em pH baixo, é adsorvido fracamente; forma complexos solúveis em pH alto.	B A

⁽¹⁾ classificação da mobilidade: (A) alta, (B) baixa e (M) média.

Fonte: Adaptado de Hayes e Traina (1998).

Quando a força de interação entre os íons e as superfícies das partículas sólidas na interface solo-solução é do tipo covalente ou iônica (íons fortemente retidos), esta atração é denominada adsorção específica e forma-se um complexo de esfera interna.

Os íons cátions metálicos ligam-se a grupos O e OH das superfícies dos coloides (JI; LI et al., 1997; MEURER, 2000).

Os principais constituintes do solo, geralmente responsáveis pela adsorção específica de metais, são os óxidos, principalmente os óxidos de Al, Fe e Mn (McBRIDE, 1994); assim, muitas das formas tóxicas dos ETs (p.e., Cr^{3+} , Cu^{2+} e Pb^{2+}) apresentam mobilidade bastante limitada no solo, por formarem fortes complexos de esfera interna (adsorção específica) com esses minerais e oclusão em carbonatos. Esse comportamento ficou bem evidenciado em estudos realizados por Pierangeli et al. (2001) para adsorção de Pb em LATOSSOLOS brasileiros. Espécies químicas, como Cd^{2+} e Zn^{2+} , apresentam considerável mobilidade nos solos por formarem complexos de esfera externa (adsorção não específica), tornando-os mais móveis nos solos, embora algumas condições específicas encontradas em solos (p.e. altos teores de óxidos de Fe e Al) possam atenuar os possíveis efeitos adversos.

Yu (1997) cita, como exemplo, a adsorção de Zn e relata que sua retenção é maior em óxidos de Al amorfo do que em óxidos de Fe amorfos. Afirma também que, para um mesmo tipo de óxido, a capacidade de adsorção de cátions metálicos varia com o grau de cristalinidade do óxido. Isso se deve ao processo de intemperismo em promover mudanças na forma do cristal, na área superficial e nas propriedades químicas das superfícies dos óxidos.

Em revisão realizada por Brown e Parks (2001) sobre sorção de ET por óxidos, eles mostraram que os óxidos de Fe e Mn possuem maior capacidade de adsorção em comparação com os óxidos de Al e outros minerais de argila. Estudos espectroscópicos com raios X em escala molecular mostraram forte vínculo de Pb, Cu, Co, Cr, Mn, Ni e Zn para estas superfícies de óxido, graças à formação de complexos de esfera interna, de superfície metálica e formação de fases de metal precipitado de hidróxido (BROWN; PARKS, 2001; SPARKS, 2001).

Novos sólidos encontrados após as reações de íons metálicos com minerais do solo, incluindo mistura silicatos-metal e hidróxidos duplos com Al, podem reduzir

substancialmente a solubilidade do metal e a sua disponibilidade (SCHECKEL; SPARKS, 2001). Sorção de metais por óxidos é um mecanismo importante para a remoção de cátions de ET (p.e., Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni e Zn) e oxianions de ET (p.e., AsO_4^{3-} , AsO_3^{3-} , SeO_4^{2-} , SeO_3^{2-} , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} , VO_4^{2-} , CrO_4^{2-}) a partir da solução aquosa do solo (SPARKS, 2003).

Ressalte-se que esta capacidade de formar complexos de ligações fortes (covalentes) é geralmente responsável pela alta toxicidade de alguns ETs, tornando-os mais persistentes e menos disponíveis no solo. Essas reações apresentam baixa reversibilidade (HAYES; TRAINA, 1998).

Entretanto, em situações em que o produto das concentrações (atividade) do ET e do seu íon acompanhante possa sobrepujar o valor do K_{ps} de algumas fases sólidas, reações de precipitação-dissolução passam a ser importantes no controle da solubilidade e da disponibilidade de um elemento na solução do solo.

Como exemplo, o metal pesado Pb apresenta-se geralmente na solução do solo como íon Pb^{2+} , na faixa de pH 4 a 7, formando íons complexos estáveis com os ligantes Cl^- , CO_3^{2-} e estruturas orgânicas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Conforme McBride (1994), os metais mais eletronegativos tendem a formar ligações covalentes mais intensas com os oxigênios presentes nas superfícies minerais. Para espécies químicas divalentes frequentemente estudadas, as energias das ligações, que refletem o caráter covalente das mesmas, decrescem na seguinte ordem: $Cu > Ni > Co > Pb > Cd > Zn > Mg > Sr$. Metais trivalentes, como Cr^{3+} e Fe^{3+} , terão preferência sobre os demais divalentes na quimiossorção.

Estudos realizados por Gomes et al. (2001) em que trabalharam com sete solos brasileiros e seis metais pesados, com diferentes mineralogias e teores de matéria orgânica, encontraram dois grupos quanto à energia de adsorção: os mais fortemente retidos ($Cr > Pb > Cu$) e os mais fracamente retidos ($Cd > Zn > Ni$).

Mesmo dentro desses compartimentos acima citados (energia de adsorção), existem especificidades de formas, com diferentes níveis de biodisponibilidade, o que torna o estudo da dinâmica dos ETs no solo complexo, necessitando de avaliações interdisciplinares. Por exemplo, é possível encontrar As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn, sob diversas formas na solução do solo (Tabela 5), sendo a grande maioria dessas espécies químicas prontamente disponível para absorção por plantas e microrganismos ou serem elas lixiviadas. Estudos de especiação de ET são importantes para definir suas formas na solução do solo e o potencial de poluição das águas subterrâneas.

Os ETs também podem ser retidos no solo por espécies químicas orgânicas derivadas da matéria orgânica em decomposição. Os ácidos húmicos e fúlvicos, comumente encontrados no solo, apresentam grande afinidade química com os ETs, e reduzem a disponibilidade destes às plantas, devido à baixa solubilidade destes complexos-quelatos (SPOSITO, 2008).

2.4 OS ELEMENTOS-TRAÇO PREVISTOS NA RESOLUÇÃO CONAMA 375/2006 E SEUS COMPORTAMENTOS NAS PLANTAS

De acordo com He et al. (2000), as saídas dos ETs dos ecossistemas incluem absorção pelas plantas, perdas por lixiviação, escoamento superficial e emissão de gases. Para cada uma destas situações, existem fatores que interferem nesse comportamento, no caso da absorção pelas plantas vai depender do tipo de solo, cultura e condições climáticas.

A concentração de elementos químicos nas plantas (Tabela 6) depende da interação de certos fatores, como solo, espécie vegetal, estágio de maturação, rendimento, manejo da cultura e clima (McDOWELL et al., 1993). No entanto, o principal fator é o potencial de absorção, específico e geneticamente fixado para os diferentes nutrientes e diferentes espécies vegetais (MENGEL; KIRKBY, 1987). Além

disso, o acúmulo de ET é também muito variável de um determinado órgão para outro da planta (PORTO, 1986).

Os ETs Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mo^{6+} e Zn^{2+} (Tabela 7) são micronutrientes para plantas, porém, em excesso, são tóxicos como os ETs não essenciais Cd^{2+} , Hg^{2+} e Pb^{2+} . Outro micronutriente é o Ni, pois tem importante papel na assimilação do N, uma vez que interfere na atividade e na estrutura da urease das plantas (DUARTE et al., 2007).

Tabela 5 Espécies químicas inorgânicas principais dos elementos-traço previstos na resolução 375 (CONAMA, 2006) na solução do solo.

Principais espécies químicas inorgânicas		
Cátion	Solos ácidos	Solos alcalinos
As^{3+} , As^{5+}	H_3AsO_3 , H_2AsO_4^-	AsO_3^{3-} , HAsO_4^{2-}
Ba^{2+}	Ba^{2+}	Ba^{2+}
Cd^{2+}	Cd^{2+} , CdCl^+	Cd^{2+} , CdCl^+ , CdHCO_3^+
Cr^{3+} , Cr^{6+}	HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$	CrO_4^{2-} , $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$
Cu^{2+}	org^a , Cu^{2+} , CuCl^+	org^a , CuCO_3^o , CuHCO_3^+
Hg^{2+}	org^a , HgCl_2^o , CH_2Hg^+	org^a , $\text{Hg}(\text{OH})_2^o$
Mo^{6+}	HMoO_4^- , H_2MoO_4^o	HMoO_4^- , MoO_4^{2-}
Ni^{2+}	org^a , Ni^{2+} , NiSO_4^o , NiHCO_3^+	Ni^{2+} , NiHCO_3^+ , NiCO_3^o
Pb^{2+}	org^a , PbHCO_3^+ , Pb^{2+} ,	org^a , PbHCO_3^+ , PbCO_3^o , $\text{Pb}[\text{CO}_3]_2^{2+}$
Se^{4+} , Se^{6+}	HSeO_3^- , SeO_4^{2-}	SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-}
Zn^{2+}	org^a , Zn^{2+}	org^a , Zn^{2+} , ZnHCO_3^+

^a complexos orgânicos - FONTE: Sposito (2008), Hayes e Traina (1998) e Camargo et al. (2001).

Tabela 6 Elementos-traço previstos na resolução 375 (CONAMA, 2006), sua função biológica e toxicidade para plantas e animais.

Elemento	Função Biológica	Toxicidade Relativa ⁽¹⁾	
		Plantas ⁽²⁾ (mg kg ⁻¹)	Mamíferos
As	Desconhecida em animais. Constituinte de fosfolípidios em algas e fungos	MA (5-20)	A
Ba	Desconhecida	B (500)	A (formas solúveis)
Cd	Desconhecida	MA (5-30)	A - Cumulativo
Cr	Pode estar envolvido no metabolismo de açúcares em mamíferos	MA (5-30)	Cr ³⁺ M Cr ⁶⁺ A
Cu	Essencial para todos os organismos. Cofator em numerosas enzimas. Importante na fixação simbiótica do N ₂ .	MA (20-100)	M
Hg	Desconhecida	A (1-3)	A (formas solúveis ou voláteis) - Cumulativo
Mo	Essencial para todos os organismos. Cofator enzimático na fixação de N ₂ e na redução do NO ₃ ⁻ .	M (10-50)	M
Ni	Desconhecida em mamíferos. Essencial para plantas. Encontrado na enzima urease.	MA (10-100)	M
Pb	Desconhecida	M (30-300)	A - Cumulativo
Se	Essencial para mamíferos e plantas	MA (5-30)	A
Zn	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas.	BM (100-400)	BM

⁽¹⁾ classificação da toxicidade: (A) alta, (B) baixa e (M) média. ⁽²⁾ concentração do elemento no tecido foliar (base seca) que indica toxicidade em plantas que não são nem altamente sensíveis nem tolerantes. FONTE: Kabata-Pendias e Pendias (2001).

O As interfere no metabolismo vegetal e inibe o crescimento de plantas, porque o arsenato impede a fosforilação na mitocôndria, e o arsenito inativa as muitas enzimas que reagem com as proteínas dos grupos sulfidril. Além disso, relata-se, ainda, que o As pode também influenciar na captação e na distribuição de nutrientes para as plantas através da competição direta com os nutrientes e/ou, na alteração dos processos

metabólicos (MEHARG; HARTLEY-WHITAKER, 2002).

Com concentração variando entre 1 e 198 mg kg⁻¹, o Ba distribui-se em maior teor nas folhas dos cereais e legumes e em menor teor nos grãos e frutas. As raízes das plantas podem absorver Ba muito mais facilmente quando em solos ácidos. Uma possível causa à toxicidade do Ba às plantas pode ser uma forte redução da adição de Ca, Mg e S na forma de sais ao meio de crescimento. Interações antagônicas entre esses elementos e Ba podem ocorrer tanto em tecidos de plantas como em solos (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

O Cd é um elemento não essencial às plantas, porém é eficientemente absorvido tanto pelas raízes quanto pelas partes aéreas. A absorção de Cd é controlada pelo pH do solo, sendo reduzida pela calagem; além disso, os níveis de Ca, presença de S e de metais pesados influem na assimilação desse metal (ARAUJO, 2000; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Mesmo o teor de 1 a 10 ppm de Cd afeta o desenvolvimento das plantas e sua fitotoxidez, inibe a fotossíntese, perturba a respiração e a fixação de CO₂ e altera a permeabilidade das membranas (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001).

Os sintomas descritos por Fontes e Souza (1996) de toxicidade ao Cd começam com o surgimento de nervuras e pontuações avermelhadas nas folhas mais basais, com posterior epinastia, clorose nas folhas mais jovens e redução no número de gemas apicais. Assim, são geradas plantas de pequeno porte, raízes pouco desenvolvidas, caules finos, tendência do aparecimento de gemas laterais e queda na produção de matéria seca.

Compostos formados por Cr são altamente tóxicos e podem causar severos danos às plantas. O elemento Cr afeta o processo fotossintético dos vegetais levando à diminuição do crescimento e do desenvolvimento (PANDA e CHOUDHURY, 2005; SHANKER et al., 2005). As plantas não possuem um mecanismo específico para absorção de Cr, pois ele é um elemento não essencial para o metabolismo das mesmas.

O elemento Cu é um metal micronutriente, apesar de também ser potencialmente tóxico. Em excesso, pode tornar-se extremamente tóxico, causando sintomas como clorose e necrose, nanismo, e inibição de raízes e parte aérea. Participa de vários processos fisiológicos, sendo cofator essencial para muitas metaloproteínas; no entanto, aparecem problemas quando o cobre está presente em excesso nas células. Isso inibe o crescimento de plantas e impede importantes processos celulares, como, por exemplo, o transporte de elétrons na fotossíntese (YRUELA, 2009).

Tabela 7 Faixas de teores naturais e fitotóxicos de elementos-traço em plantas.

Metais	Teor Normal em folhas (a)	Teor Tóxico (a, b)	Teor Tolerado em Prática Agronômica (a)
-----mg kg ⁻¹ -----			
As	1-1,7	5-20	0,2
Ba	-	500	-
Cd	0,05-0,2	5-30	0,05-0,5
Cr	0,1-0,5	5-30	2
Cu	5-30	20-100	5-20
Hg	-	1-3	0,2
Mo	0,2-5	10-50	-
Ni	0,1-5	10-100	1-10
Pb	5-10	30-300	0,5-10
Se	0,01-2	5-30	-
Zn	27-150	100-400	50-100

FONTE: (a) Kabata-Pendias e Pendias (2001); (b) McBride 1994.

Inúmeros estudos têm contribuído para o conhecimento dos mecanismos de absorção do Cu, apesar de ainda não estarem totalmente esclarecidos; sua toxicidade não é comum, mesmo quando em grandes quantidades (GUPTA, 2001).

Nas plantas, somente uma pequena porção do mercúrio absorvido pelas raízes é translocada para a parte aérea. A acumulação na raiz é entendida como uma barreira para a absorção e para o transporte a longa distância. O excesso de Hg inativa aparentemente os processos bioquímicos e fisiológicos. Há inibição na fotossíntese e na síntese de proteínas, e os mecanismos de absorção e transporte de água são afetados.

Normalmente, o micronutriente molibdênio é absorvido pelas raízes das plantas na forma MoO_4^{2-} quando o pH do meio é igual ou superior a 5,0. O Mo participa como constituinte de várias enzimas, especialmente as que atuam no metabolismo de fixação biológica do nitrogênio (nitrogenase), reduzindo o nitrato a nitrito, e no metabolismo do enxofre (redutase de sulfito) em reações de oxirredução. Além disso, tem efeito significativo na formação do pólen (PRADO, 2008). A carência de Mo origina manchas cloróticas internervais, em que as margens das folhas tendem a curvar-se para cima ou para baixo. Não se conhece sintomatologia para o excesso de Mo (EPSTEIN; BLOOM, 2006). Em plantas de milho apresentando deficiência de molibdênio, o estágio de pendramento é retardado, uma grande proporção de flores não se abre, e a formação de pólen, tanto em termos de tamanho do grão quanto de viabilidade, é grandemente reduzida (AGARWALA et al., 1978).

O elemento Ni é um elemento essencial às plantas e atua no metabolismo do nitrogênio entre outros processos metabólicos; quando solúvel na solução do solo, é prontamente absorvido pelas raízes e acumula-se nas folhas e nas sementes (MARSCHNER, 1995). A fitotoxidez causa clorose e o retardamento do desenvolvimento das raízes, da absorção de nutrientes e do metabolismo; elevadas concentrações desse elemento nos tecidos vegetais inibem a fotossíntese e a transpiração (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001; EPSTEIN; BLOOM, 2006).

Em razão do comportamento do chumbo nos solos, dominado pela fixação quando da presença de matéria orgânica, elevada CTC devido a sesquióxidos, elevado pH, fosfatos em solos fertilizados e carbonatos em solos calcários, o Pb tende a não se acumular nas partes aéreas e, sim, nas raízes das plantas. Quando a absorção ocorre,

ela é rápida, mas o transporte a longa distância é pequeno. O Pb acumula-se na endoderme que atua como barreira parcial. Nas paredes das células das raízes, em dadas condições, formam-se precipitados amorfos identificados como de fosfato de chumbo no caso do milho (MALAVOLTA, 2006).

A solubilidade e o conteúdo total de Se em muitos solos são bastante baixos, de modo que as culturas, muitas vezes, contêm níveis de Se que poderiam produzir deficiências em animais e humanos. Em contraste, o Se, muitas vezes, concentra-se como forma de selenato, solúvel e altamente disponível nos solos superficiais de regiões áridas e semi-áridas. As plantas podem bioacumular este Se disponível, criando um perigo potencial de toxicidade para animais que delas se alimentam. Uma grande fração de Se do solo pode ser facilmente removível através de plantas. Este é o caso de solos não ácidos, em especial originários de calcário, que muitas vezes contêm Se na forma de selenato relativamente solúvel (McBRIDE, 1994).

O zinco é um micronutriente, ativador de várias enzimas, embora possa fazer parte da constituição de algumas delas. O Zn^{2+} na planta não é oxidado nem reduzido, isto é, não apresenta atividade redox.

Os maiores teores de Zn são encontrados mais nas raízes das plantas do que nas partes aéreas, porém, em excesso, ele é translocado das raízes e acumula-se nas partes aéreas das plantas, e os sintomas de toxicidade são clorose em folhas jovens e redução do crescimento (KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). A deficiência de Zn interfere severamente no crescimento, pois este depende da síntese de proteínas, assim pode levar à clorose induzida por deficiência de Fe. Em cultura de milho deficiente em Zn, o enraizamento é muito superficial e nota-se ausência de espigas. A toxicidade de Zn manifesta-se pela diminuição da área foliar, seguida de clorose, podendo aparecer na planta toda um pigmento pardo-avermelhado (PRADO, 2008).

2.5 OS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) NOS CORRETIVOS, FERTILIZANTES MINERAIS E ORGÂNICOS

A introdução de corretivos e de fertilizantes minerais e orgânicos (Tabela 8) nos solos é uma interferência antrópica que tem trazido, por longo tempo, a preocupação dos pesquisadores ao sistema solo-água-plantas. Os insumos citados apresentam ET em sua composição como “impureza”, e, em muitos solos agrícolas, os ETs podem acumular-se em teores superiores aos de solos de áreas com vegetação nativa, considerados como referência (não contaminados). A absorção dos ETs por plantas e em seguida consumidas direta ou indiretamente por seres humanos e animais é uma das mais fortes preocupações na cadeia alimentar.

Especialmente as rochas fosfatadas usadas para a produção dos fertilizantes minerais fosfatados contêm em geral ET como As, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb, Sb, V, Zn, etc., bem como elementos terras raras como Ce, La, Th e U (AYDIN et al., 2010) que variam em quantidade, dependendo da origem e do processo de fabricação (GUILHERME e MARCHI, 2007). Segundo Sengul et al. (2006), os recursos minerais de fosfato do mundo são distribuídos de acordo com sua origem; aproximadamente 75% dos depósitos são sedimentares marinhos, 15 a 20% de rochas metamórficas e ígneas e 2 a 3% a partir de fontes biogênicas (depósitos de resíduos de aves).

Os teores desses elementos químicos perigosos variam muito não só entre as fontes de rocha de fosfato, mas também dentro do mesmo depósito natural. Atualmente, não existem meios comerciais de remover completamente estes “contaminantes” durante o processo de fabricação de fertilizantes, pois o único controle é a utilização de rocha fosfática relativamente mais “limpa” como matéria-prima na produção de fertilizantes.

Em função do manejo empregado na aplicação dos corretivos e fertilizantes minerais e orgânicos nos solos agricultáveis, os teores dos ETs podem variar de forma significativa. Solos submetidos a cultivos intensivos, por longo período, tendem a

apresentar maiores teores de ET, especialmente em regiões de agricultura baseada em técnicas mais modernas e sem restrições econômicas.

Tabela 8 Teores comuns dos elementos-traço em lodo de esgoto e alguns insumos agrícolas utilizados na prática da agricultura que podem poluir os solos.

Elemento- -traço	Lodo de esgoto	Calcários	Fertilizantes nitrogenados	Fertilizantes fosfatados
-----mg kg ⁻¹ -----				
As	2-16	0,1-24,0	2-120	2-1200
Ba	150-4000	120-250	-	200
Cd	2-1500	0,04-0,1	0,05-8,5	0,1-170
Cr	20-40600	10-15	3-19	66-245
Cu	50-3300	2-125	1-15	1-300
Hg	0,1-55	0,05	0,3-3	0,01-1,2
Mo	1-40	0,1-15	1-7	0,1-60
Ni	16-5300	10-20	7-38	7-38
Pb	50-3000	20-1250	2-1450	7-225
Se	2-10	0,08-0,1	-	0,5-25
Zn	700-49000	10-450	1-42	50-1450

Fonte: Kabata-Pendias e Pendias (2001).

Conforme McBride e Spiers (2001), um aumento significativo dos teores dos ETs nos solos pela aplicação de fertilizantes pode levar décadas. Enfatizam ainda que o LE, quando comparado com fertilizantes inorgânicos, pode resultar em adições maiores de ET ao solo; entretanto, para ambos, deve-se levar em consideração a dose de insumo aplicada, o número de aplicações e a concentração do ET no insumo.

Para o uso do LE, existem várias normas, entre as quais a resolução nº 375 (CONAMA, 2006), que regulamenta, entre tantas variáveis, os teores de ET. A Instrução

Normativa nº 27 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2006) regulamenta os teores de ET em fertilizantes minerais (KCl e fosfatados- P_2O_5) e orgânicos, biofertilizantes, condicionadores e corretivos de solo. Para o controle da qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas decorrentes de atividade antrópica, a resolução nº 420 (CONAMA, 2009) dispõe sobre critérios, valores orientadores e diretrizes sobre o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas (Tabela 9), dentre as quais, as concentrações máximas de ET presentes no LE e tolerados nos solos.

Tabela 9 Concentrações máximas permitidas dos elementos-traço no lodo de esgoto (base seca) pela resolução 375 e valores orientadores (investigação agrícola) para solos pela resolução 420.

Resoluções 375 e 420	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
-----mg kg ⁻¹ -----											
Lodo de esgoto	41	1300	39	1000	1500	17	50	420	300	100	2800
Solos	35	300	3	150	200	12	50	70	180	-	450

Fonte: CONAMA (2006, 2009)

2.6 METODOLOGIAS DE DIGESTÃO PARA OS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) NOS SOLOS, SEDIMENTOS, FERTILIZANTES MINERAIS E LODOS

Na química analítica, a digestão de matrizes ambientais altamente complexas, tais como solos, sedimentos, fertilizantes e lodos utilizando ácidos fortes, tornou-se um procedimento comum na extração de ET, principalmente com o auxílio de fornos de micro-ondas. Os processos reacionais são acelerados pela absorção seletiva da radiação micro-ondas. Em geral, os métodos de digestão que empregam apenas o ácido nítrico ou uma combinação dos ácidos nítrico e clorídrico, não promovem a extração do teor total de elementos químicos em amostras de solos, sedimentos

fertilizantes inorgânicos e orgânicos, e lodos. Dessa forma, o emprego da metodologia SW 846 – 3051A (USEPA, 2007) oferece as melhores informações sobre a mobilidade e a biodisponibilidade dos ETs potencialmente tóxicos ao meio ambiente. Portanto, ao invés do teor total, esse método fornece informações sobre a fração extraível dos ETs nas matrizes ambientais, denominados “*elementos recuperáveis totais*”, refletindo uma condição real no meio ambiente. A não utilização do ácido fluorídrico inviabiliza o ataque da matriz de aluminossilicatos.

Segundo Förstner e Schoer (1984), a digestão com ácidos fortes busca mimetizar as condições ambientais mais severas possíveis, que propiciem a introdução de ET na cadeia alimentar, seja por processos químicos, seja por biológicos, sem a completa digestão de solos, sedimentos, fertilizantes e lodos.

O emprego da metodologia de digestão SW 846 – 3051A (USEPA, 2007) em matrizes ambientais trata-se de uma postura conservadora, em relação à proteção do meio ambiente. Essa metodologia permite menor tempo de digestão, boa recuperação para elementos químicos muito voláteis, tais como As, Hg e Se, reduz o risco de contaminação externa e exige menor quantidade de ácidos reagentes, melhorando assim os limites de detecção e a precisão do método analítico.

Zheljazkov e Warman (2002) compararam os métodos de digestão com ácido nítrico, mistura nítriperclórica e em mufla, para determinar 17 elementos químicos em seis compostos (misturas de LE e esterco, restos de alimentos e palha com adição de fertilizante nitrogenado, resíduos sólidos urbanos). Foi verificado que o ácido nítrico proporcionou a maior recuperação de As, Mo, Ni e Se, e que a digestão com mistura nítriperclórica propiciou a maior recuperação de Co e a mufla, de Mn. A recuperação de um elemento químico não depende apenas do processo de digestão, mas também do tipo de matriz ambiental. Os resultados mostraram que, ao comparar os três métodos, a digestão com ácido nítrico é suficiente para a recuperação do maior número de elementos em compostos diferentes.

2.7 EXPERIMENTOS DE LONGA DURAÇÃO COM LODO DE ESGOTO APLICADO AO SOLO

Lodo de esgoto normalmente contém teores muito mais elevados de ET como Cd, Cu, Mo, Ni, Pb e Zn do que os solos em que são aplicados. A solubilidade inicial e o potencial de lixiviação desses ETs veicularem em solos são fortemente influenciados pelo tipo de processamento utilizado para "estabilizar" o LE antes da sua aplicação, bem como as características do solo no local aplicado (CHAUDRI et al., 2000; RICHARDS et al., 2000).

Para experimentos de aplicação de LE por longa duração em solos, pouco se sabe sobre a biodisponibilidade ou lixiviação dos ETs em diferentes tipos de solo, porém presume-se que propriedades físico-químicas, especialmente pH, CTC, teor de matéria orgânica e argilas assumem maior importância do que as características do próprio LE na determinação do comportamento do elemento ao longo do tempo (McBRIDE et al., 2000). As legislações da maioria dos países não consideram especificamente os tipos de LE aplicados e/ou os tipos e propriedades dos solos na fixação dos limites para carga de aplicação.

Apesar da visão comum de que os ETs são fortemente imobilizados em solos de textura, principalmente argilosa, vários estudos têm demonstrado que uma fração substancial desses elementos aplicados ao solo pode ser perdida ao longo de anos ou décadas de exposição às condições climáticas naturais (GUNKEL et al., 2002; MBILA et al., 2001).

As reações químicas do solo, como adsorção, precipitação e especiação envolvendo os ETs desempenham um papel crítico na determinação da solubilidade e biodisponibilidade desses elementos. No entanto, a fração residual em si também pode fornecer significativa retenção de metais e solubilidade, e controle de especiação, limitando assim a biodisponibilidade de metal (BASTA et al., 2005), que pode produzir o "efeito platô," em primeiro lugar defendida por Corey et al. (1987).

Ghini e Bettiol (2011) relatam que alguns estudos de aplicação de LE em solos do Brasil são conduzidos principalmente sob a avaliação dos efeitos no estado nutricional das plantas e raramente têm a preocupação com os impactos ambientais causados pela aplicação por longo e contínuo período no uso agrícola. Os estudos relatados por esses autores são de seis aplicações de LE em cinco anos, com taxa máxima de fertilização de nitrogênio (N) de oito vezes, lodo doméstico (Franca) e mistura de doméstico mais industrial (Barueri) sob cultivo de milho.

2.8 HIPÓTESE E OBJETIVOS

Para se avaliar a ocorrência de impacto ambiental na aplicação de LE ao solo, como alternativa ao seu descarte, foi constituída a hipótese científica: A aplicação de LE em solos altamente intemperizados e de texturas diferentes por vários anos ininterruptos, causará impacto ambiental ao sistema solo-planta em diversas variáveis. Interferirá nas propriedades físicas, químicas e biológicas por meio da contaminação do solo, da água e do ar. É de se esperar também alterações na comunidade microbiana do solo, mineralização e/ou aumento na fitodisponibilidade de C, N e P, elevação nas concentrações dos ETs, dos compostos orgânicos e inorgânicos no solo, possibilidade de lixiviação dos contaminantes orgânicos e inorgânicos às águas subterrâneas, surgimento de transmissores de vetores, entre tantos outros.

Neste contexto, dentre as diversas variáveis apresentadas, o presente estudo teve como objetivo principal avaliar o impacto ambiental causado pela incorporação de diferentes doses de LE nas concentrações dos elementos-traço: arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, molibdênio, níquel, chumbo, selênio e zinco em dois LATOSSOLOS. Para tanto, foi utilizado método de digestão de não dissolução total, por apresentar valores de disponibilidade dos elementos mais próximos aos esperados no meio ambiente, principalmente em curto e médio prazos. Portanto, procurou-se obter os

ETs que se encontram nas formas químicas solúvel, trocável, ocluso ou fixado aos minerais precipitados com outros compostos, na biomassa e complexado na matéria orgânica.

Como objetivo secundário, plantas de milho (*Zea mays* L.) foram cultivadas nos dois LATOSSOLOS, e avaliados os teores dos ETs absorvidos pelas mesmas e armazenados nos grãos, parte aérea e folha para diagnose, assim como as correlações entre ET-solo-planta no 13º ano de aplicações anuais ininterruptas.

3 REFERÊNCIAS

ABREU JUNIOR, C. H.; BOARETTO, A. E.; MURAOKA, T.; KIEHL, J. C. Uso agrícola de resíduos orgânicos: propriedades químicas do solo e produção vegetal. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, v.4, p.391-470, 2005.

AGARWALA, S. C.; SHARMA, C. P.; FAROOQ, S.; CHATTERJEE, C. Effect of molybdenum deficiency on the growth and metabolism of corn plants raised in sand culture. **Canadian Journal of Botany**, Ontario, v. 56, p. 1905–1.909, 1.978.

ALLOWAY, B. J. **Heavy Metals in Soils**. Blackie Academic & Professional, Glasgow, 1995. 368 p.

ARAUJO, J. M. **Alterações morfofisiológicas induzidas pelo cádmio em células de *Saccharum officinarum* L. (cana-de-açúcar) e *Citrus aurantium* L. var. Murcote (laranja) cultivadas em suspensão**. Campinas, 108 f. Tese – Instituto de Biologia - Universidade Estadual de Campinas, 2000.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR-10.007**: amostragem de resíduos sólidos. 2. ed. Rio de Janeiro, 2004.

ATSDR - AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. **Toxicological profile for lead**. Atlanta: U. S. Department of health and human services, Public Health Service, 1999. 587 p.

AYDIN, I.; AYDIN, F.; SAYDUT, A.; BAKIRDERE, E. G.; HAMAMCI, C. Hazardous metal geochemistry of sedimentary phosphate rock used for fertilizer (Mazıdag, SE Anatolia, Turkey). **Microchemical Journal**, 96 P. 247–251, 2010.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 621 p.

BASTA, N.; RYAN, J.; CHANEY, R. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability: **J. Environ. Qual.**, v. 34, p. 49-63. 2005.

BERGMANN, W. **Nutritional disorders of plants**: developments, visual and analytical diagnosis. New York: Gustav Fischer Verlag Jena, 1992. 741 p.

BERTON, R. S. Fertilizantes e poluição. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, 20., 1992, Piracicaba. **Anais...** Campinas: Fundação Cargill, 1992. 425 p.

BOWEN, H. J. M. **Environmental chemistry of the elements**. Academic Press, London. 1979. 333 p.

BROWN, Jr. G. E.; PARKS, G. A. Sorption of trace elements on mineral surfaces: Modern perspectives from spectroscopic studies, and comments on sorption in the marine environment. **Int. Geol. Rev.** 43: p. 963-1.073, 2001.

CAMARGO, O. A.; ALLEONI, L. R. F.; CASAGRANDE, J. C. Reações dos Micronutrientes e Elementos Tóxicos no Solo. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.;

RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Eds). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001, p. 89-124.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2001.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Decisão de diretoria nº 195-2005 para valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, CETESB, 2005.

CHAUDRI, A. M.; ALLAIN, C. M. G.; BARBOSA-JEFFERSON, V. L.; NICHOLSON, F. A.; CHAMBERS, B. J.; McGRATH, S. P. A study of the impacts of Zn and Cu on two rhizobial species in soils of a long-term field experiment. **Plant Soil** 221, 167–179, 2000.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 375**, Critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. Brasília. 2006.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 420**, Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília. 2009.

COREY, R. B.; KING, L. D.; LUE-HING, C.; FANNING, D. S.; STREET, J. J.; WALKER, J. M. Effects of sludge properties on accumulation of trace elements by crops. In: PAGE, A. L.; LOGAN, T. J.; RYAN, J. A. (Ed.) **Land application of sludge: food chain implications**. Chelsea: Lewis Publishers, 1987. cap.3, p.25-51.

CORNU, S.; NEAL, C.; AMBROSI, J. P.; WHITEHEAD, P.; NEAL, M.; SIGOLO, J.; VACHIER, P. The environmental impact of heavy metals from sewage sludge in Ferrasols (São Paulo, Brazil). **Sci. Total Environ.**, 271: p.27-48, 2001.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A.; ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas – Uma introdução**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 2000. 727 p.

DUARTE, B.; DELGADO, M.; CAÇADOR, I. The role of citric acid in cadmium and nickel uptake and translocation, in *Halimione portulacoides*. Technical Note. **Chemosphere**, 69: p.836-840, 2007.

EPSTEIN, E.; BLOOM, A. J. **Nutrição mineral de plantas: princípios e perspectivas**. Londrina: Editora Planta. 2006. 402 p.

FONTES, R. L. F.; SOUZA, C. R. F. S. Toxidez de cádmio em plantas de soja crescidas em diferentes concentrações de enxofre. In: REUNIÃO BRASILEIRA DE FERTILIDADE DO SOLO E NUTRIÇÃO DE PLANTAS, Manaus, **Anais**, 1996, v. 22, p. 545-546.

FÖRSTNER, U.; SCHOER, J. Some typical examples of the importance of the role of sediments in the propagation and accumulation of pollutants. In: IAEA – TECDOC – 302. **Sediments and Pollution in Waterways: General Considerations**. Vienna, IAEA, 1984, p.137-158

GHINI, R.; BETTIOL, W. Impacts of sewage sludge in tropical soil: a case study in Brazil. **Applied and Environmental Soil Science**, p 1-11. 2011.

GOMES, P. C.; FONTES, M. P. F.; SILVA, A. G.; MENDONÇA, E. S.; NETTO, A. R. Selectivity sequence and competitive adsorption of heavy metals by Brazilian soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, 65, p.843-852, 2001.

GUILHERME, L. R. G.; MARCHI, G. **Metais em fertilizantes inorgânicos: avaliação de risco à saúde após a aplicação**. 1. ed. São Paulo: ANDA, 2007. 154 p.

GUNKEL, P.; JEZEQUEL, K.; FABRE, B. Temporal evolution of copper distribution in soil fractions, influence of soil pH and organic carbon level on copper distribution. **Environ. Technol.** 23, p.1.001–1.008, 2002.

GUPTA, U. C., Micronutrientes e elementos tóxicos em planta e animais. In: FERREIRA, M. E.; CRUZ, M. C. P.; RAIJ, B. van; ABREU, C. A. (Ed). **Micronutrientes e elementos tóxicos na agricultura**. Jaboticabal: CNPq/FAPESP/POTAFOS, 2001, p.13-41.

HAYES, K. F.; TRAINA, S. J. Metal speciation and its significance in ecosystem health. In: Huang, P.M. (ed.) Soil chemistry and ecosystem health. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, p. 45–84, 1998. (SSSA Special Publication N° 52).

HE, Z. L.; ALVA, A. K.; CALVERT, D. V.; BANKS, D. J. Effects of leaching solution properties and volume on transport of metals and cations from a Riviera fine sand. **Journal Environmental Science Health**, Amsterdam, v.35, p.981–998. 2000.

IBGE – INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Sinopse do censo demográfico 2010. 2011.

JI, G. L.; LI, H. Y. Electrostatic adsorption of cations. In: YU, T. R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, 1997, p. 65-79.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 2001. 413 p.

LEE, J. D. **Química inorgânica**: não tão concisa. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. 1999, 527 p.

LINDSAY, W. L. **Chemical equilibria in soils**. New York: John Wiley and Sons. 1979. 449 p.

MAHAN, B. H.; MYERS, R. J. **Química Um curso universitário**. 4. ed. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1995. 582 p.

MALAVOLTA, E. **Manual de nutrição mineral de plantas**. São Paulo: Editora Ceres, 2006. 638 p.

MARSCHNER, H. **Mineral nutrition of higher plants**. 2. ed. London: Academic Press, 1995, 889 p.

MATOS, A. T. **Fatores de retardamento e coeficientes de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobre e chumbo em solos do município de Viçosa – MG**. 110 f. Tese - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa-MG 1995.

MBILA, M. O.; THOMPSON, M. L.; MBAGWU, J. S. C.; LAIRD, D. A. Distribution and movement of sludge-derived trace metals in selected Nigerian soils. **J. Environ. Qual.** 30, p.1.667–1.674, 2001.

McBRIDE, M. **Environmental chemistry of soils**. Oxford University Press, Inc. 1994, 406 p.

McBRIDE, M. B., MARTINEZ, C. E.; TOPP, E.; EVANS, L. Trace metal solubility and speciation in a calcareous soil 18 years after no-till sludge application. **Soil Sci.** 165, p.646–656, 2000.

McBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace elements content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v.32, p.139-156. 2001.

McDOWELL, L. R.; CONRAD, J. H.; HEMBRY, F. G. **Minerals for grazing ruminants in tropical regions**. 2. ed. Gainesville: University of Florida, 1993, 77 p.

MEHARG, A. A.; HARTLEY-WHITAKER, J. Arsenic uptake and metabolism in arsenic resistant and nonresistant plant species. **New Phytologist**, Cambridge, v.154, p.29-43, 2002.

MELO, W. J. Uso de Resíduos na Agricultura e Qualidade Ambiental In: **Microbiota do solo e qualidade ambiental**. Ed. SILVEIRA, A. P. D.; FREITAS, S. S. Campinas: Instituto Agronômico, 2007. p. 275-297

MELO, W.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Eds.) **Impacto ambiental do uso agrícola de lodo de esgoto**. Embrapa Meio Ambiente-SP. 2000, 312p.

MENGEL, K.; KIRKBY, E. A. **Principles of plant nutrition**. 4.ed. Bern: International Potash Institute, 1987. 687 p.

MEURER, E. J. **Fundamentos de química do solo**. Porto Alegre: Genesis, 2000, 173 p.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. Instrução Normativa nº 27, **Diário Oficial da União**, Brasília. 05 de jun. 2006.

PANDA, S. K.; CHOUDHURY, S. **Chromium stress in plants**. Brazilian Journal of Plant Physiology. 17(1) p.95-102, 2005.

PIERANGELI, M. A. P. **Pb em Latossolos brasileiros**: adsorção e dessorção sob efeito de pH e força iônica. 108 f. Dissertação - Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, 1999.

PIERANGELI, M. A. P.; GUILHERME, L. R. G.; OLIVEIRA, L. R.; CURI, N.; SILVA, M. L. N. Efeito da força iônica da solução de equilíbrio sobre a adsorção-dessorção de chumbo em Latossolos brasileiros. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, 36, p.1.077–1.084, 2001.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Lewis Publishers, Boca Raton, 1994. 313 p.

PORTO, M. L. Vegetação metalófitas e o desenvolvimento do setor mineral. In: SIMPÓSIO DO TRÓPICO ÚMIDO, Belém, 1986. **Anais**. Belém: EMBRAPA, CPATU, p.171-183, 1986.

PRADO, R. M. **Nutrição de plantas**. São Paulo: Editora UNESP, 2008. 407 p.

RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T. S.; PEVERLY, J. H.; McBRIDE M. B. Effect of sludge-processing mode, soil texture and soil pH on metal mobility in undisturbed soil columns under accelerated loading. **Environ. Pollut.** 109, p.327–346, 2000.

ROSS, S. M. **Toxic metals in soil-plant systems**. Chichester, England, John Willey & Sons, 1994. 469 p.

RUSSEL, J. B. **Química geral**. Tradução Márcia Guekezian et al., Vols 1 e 2. 2. ed. São Paulo: Pearson Education do Brasil, 1994. 1268 p.

SCHECKEL, K. G.; SPARKS, D. L. Dissolution kinetics of nickel surface precipitates on clay mineral and oxide surfaces. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 65: p. 685-694, 2001.

SCHOWANEK, D.; CARR, R.; DAVID, H.; DOUBEN, P.; HALL, J.; KIRCHMANN, H.; PATRIA, L.; SEQUI, P.; SMITH, S.; WEBB, S. A risk-based methodology for deriving quality standards for organic contaminants in sewage sludge for use in agriculture: conceptual framework. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v.40, p. 227-251, 2004.

SENGUL, H.; OZER, A. K.; GULABOGLU, M. S. Benefication of Mardin-Mazidagi (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions, **Chem. Eng. J.** 122, p. 135–140. 2006.

SHANKER, A. K.; CERVANTES, C.; LOZA-TAVERA, H.; AVUDAINAYAGAM, S. Chromium toxicity in plants. **Environment Internacional**, 31, p. 739-753, 2005.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W.; OVERTON, T. L.; ROURKE, J. P.; WELLER, M. T.; ARMSTRONG F. A. **Química Inorgânica**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848 p.

SILVA, F. C. **Uso agrônomo de lodo de esgoto**: efeitos em fertilidade do solo e qualidade da cana-de-açúcar. 154 f. Tese - Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo, Piracicaba, 1995.

SILVA, C. A.; RANGEL, O. J. P.; BETTIOL, W.; MANZATTO, C. V.; BOEIRA, R. C.; DYNIA, J. F. Dinâmica de metais pesados em latossolo adubado com lodo de esgoto e em planta de milho. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Lodo de esgoto**: impactos ambientais na agricultura. Embrapa Meio Ambiente, Jaguariúna, 2006, 349 p.

SMITH, E.; NAIDU, R.; ALSTON, A. M. Arsenic in the soil environment: a review. **Advances in Agronomy**, v.64, p.149-195, 1998.

SPARKS, D. L. Elucidating the fundamental chemistry of soils: past and recent achievements and future frontiers. **Geoderma** 100: p. 313-319, 2001.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. London: Academic Press, 2003, 352 p.

SPOSITO, G. **The chemistry of soils**. New York: Oxford University Press, 2008, 329 p.

STEINNES, E. Mercury. In: ALLOWAY, B. J. (Ed.) **Heavy Metals in Soils**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995. Cap. 11, p. 245-259.

TERRY, N.; ZAYED, A. M.; DE SOUZA, M. P.; TARUM, A. S. Selenium in higher plants. *Annu. Rev. Plant Physiol.* **Plant Mol. Biol.** 51, p. 401–432. 2000.

TSUTIYA, M. T. Alternativas de disposição final de bio-sólidos gerados em estações de tratamento de esgotos. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Ed.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: Embrapa, 2000. Cap. 4, p. 69-105.

YRUELA, I. Cooper in plants: acquisition, transport and interactions. **Functional Plant Biology**, 36, p.409-430. 2009.

YU, T. R. **Chemistry of variable charge soils**. New York: Oxford University Press, USA, 1997, 520 p.

ZAYED, A.; MEL LYTE, C.; TERRY, N. Accumulation and volatilization of different chemical species of selenium by plants. **Planta** 206, p.284–292. 1998.

ZHELJAZKOV, V. D.; WARMAN, P. R. Comparison of three digestion methods for the recovery of 17 plant essential nutrients and trace elements from six composts. **Compost Science and Utilization**, v. 10, n^o 3, p.197-203. 2002.

CAPÍTULO 2 – IMPACTO DA APLICAÇÃO DE LODO DE ESGOTO POR LONGA DURAÇÃO NOS TEORES DE ELEMENTOS-TRAÇO EM DOIS LATOSSOLOS

RESUMO – A aplicação de lodo de esgoto (LE), em solos agricultáveis ou não, requer o monitoramento dos teores dos elementos-traço (ET) devido à sua característica toxicológica, gerada pelo seu caráter cumulativo e persistência no meio ambiente. O objetivo deste trabalho foi avaliar os teores e o efeito de acúmulo dos ETs arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, molibdênio, níquel, chumbo, selênio e zinco, em LATOSSOLOS após treze aplicações anuais de LE. O experimento foi realizado em condições de campo, sendo um em LATOSSOLO VERMELHO eutroférico – LVef, e um em LATOSSOLO VERMELHO distrófico - LVd, ambos com cinco repetições, quatro tratamentos (T 0, T 5, T 10 e T 20 t ha⁻¹ de LE) e delineamento experimental em blocos ao acaso. Amostras dos insumos agrícolas (calcário, superfosfato simples e cloreto de potássio) aplicados na cultura de milho (*Zea mays* L.), lodo de esgoto, solos e materiais de referência certificados foram digeridas em forno de micro-ondas (método USEPA SW 846-3051A), e os analitos foram quantificados por ICP-OES. Os teores de ET encontrados nos insumos agrícolas não devem causar impacto ambiental imediato. Após 13 aplicações anuais sucessivas de LE no LVef e no LVd, os maiores teores dos ETs foram verificados no LVef e ainda não atingiram o valor de investigação (VI) agrícola (mais restritivo). Persistindo a atual taxa de aplicação de LE e teores médios de ET incorporados aos solos, prevê-se que Ba, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn serão os primeiros elementos a atingir o VI no LVef. Para o LVd, prevê-se que o primeiro elemento a atingir o VI é o Cr.

Palavras-chave: contaminantes inorgânicos, metais, contaminação do solo, digestão por micro-ondas, poluição em latossolos, solos.

1. INTRODUÇÃO

Os elementos-traço (ET) estão disponíveis naturalmente em solos e em sistemas aquáticos superficiais e subterrâneos, mesmo que não haja interferência antrópica no ambiente. O aumento da concentração dos ETs no ambiente pode ocorrer tanto em razão de processos ambientais (atividades vulcânicas) como atividades antrópicas (industriais, domésticas e agrícolas).

Alguns ETs são considerados essenciais, tanto às plantas (Cu, Mo, Ni e Zn) como à saúde humana (Cr, Cu, Se e Zn), enquanto outros são considerados tóxicos (As, Ba, Cd, Hg e Pb). Entretanto, mesmo os essenciais podem, sob condições específicas, causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se, assim, em contaminantes ou poluentes do solo, da água e do ar.

A presença dos ETs (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) em lodo de esgoto (LE) é um dos fatores que podem limitar o uso deste resíduo nos solos agricultáveis. A resolução 375 (CONAMA, 2006) é a norma que regulamenta o uso agrícola de LE de tratamento biológico anaeróbio e/ou aeróbio. A resolução 420 (CONAMA, 2009) dispõe critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto a presença de substâncias químicas. Essas diretrizes delimitam as concentrações máximas desses elementos químicos no resíduo, a aplicação anual e acumulada, assim como as suas concentrações no solo, tendo como objetivo evitar danos ao meio ambiente.

Para que as legislações alcancem os reais fatos da natureza, pesquisas de aplicação contínua de LE por longo prazo, em solos de diversos níveis categóricos, são necessárias. Muitos de seus efeitos, tais como o aumento da matéria orgânica, e principalmente os possíveis elementos químicos tóxicos que acumulam no solo, e aumentam lentamente, são difíceis de prever (BERGKVIST et al., 2003; GASKIN et al., 2003).

A presença destes contaminantes inorgânicos, os ETs, no meio ambiente, pode promover a bioacumulação e/ou a biomagnificação na cadeia alimentar, gerando

distúrbios metabólicos nos seres vivos e transformando baixas concentrações em concentrações tóxicas para as espécies da biota e para o próprio homem.

Kiekens e Cottenie (1985) relataram que a determinação do teor total de ETs presentes em solo não é uma boa variável para fazer previsões de fitodisponibilidade, porém essa determinação tem por objetivo obter informações sobre o acúmulo total destes elementos ao longo do tempo. Para tanto, esta análise exige que o solo seja digerido com ácidos fortes concentrados (HNO_3 , HClO_4 e HCl) e complementada com HF que, apesar de fraco, atua na dissolução total do resíduo silicatado restante. Para efeito ambiental, essa digestão não reflete a total realidade que ocorre no meio ambiente.

Portanto, a preferência pelo uso de HNO_3 isoladamente ou em mistura com outros ácidos, tais como perclórico ($\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 - 5:1$) ou HCl (água régia, $\text{HCl} + \text{HNO}_3 - 3:1$), é muito comum para simular o efeito ambiental sobre matrizes como solos, lodos e sedimentos. Seguindo os princípios da química verde, é fundamental a utilização de aparelho de micro-ondas, que reduz o tempo de análise e a contaminação, diminui a quantidade de reagentes e amostra, resulta em menor perda de espécies voláteis e confere maior segurança ao operador (SANDRONI; SMITH, 2002).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo, avaliar o impacto ambiental resultante da aplicação de LE em dois LATOSSOLOS VERMELHOS sob cultivo de milho, nos teores dos elementos-traço As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn antes e após a instalação do décimo terceiro ano de experimentação, segundo a decisão de diretoria nº 195 (CETESB, 2005) e as Resoluções 375 e 420 (CONAMA, 2006 e 2009).

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 CARACTERÍSTICAS DAS ÁREAS EXPERIMENTAIS

As duas áreas experimentais localizam-se na Fazenda de Ensino e Pesquisa da Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias da Universidade Estadual Paulista “Júlio

de Mesquita Filho” - UNESP - Câmpus de Jaboticabal – SP, destinadas exclusivamente às pesquisas do uso de LE na agricultura. Foram inicialmente instaladas em novembro de 1997, adotando-se o delineamento experimental em blocos casualizados (DBC), com quatro tratamentos e cinco repetições, totalizando 20 unidades experimentais de 60 m² (6 m x 10 m) cada, com área útil de 12 m², sendo o milho a cultura preferencialmente adotada nos estudos.

Os solos nas áreas dos experimentos são: LATOSSOLO VERMELHO eutroférico típico (LVef), textura argilosa, A moderado caulínítico-oxídico, localizado a 550 m acima do nível do mar, nas seguintes coordenadas geográficas: latitude 21° 14' 46,81" S e longitude 48° 17' 07,85" W; e LATOSSOLO VERMELHO distrófico típico (LVd), textura média, A moderado caulínítico (MELO et al., 2004; EMBRAPA, 2006), localizado a uma altitude de 620 m, nas seguintes coordenadas geográficas: latitude 21° 13' 57,96" S e longitude 48° 17' 06,18" W. O clima na região é classificado, segundo Köppen, como subtropical de inverno seco (Aw) (VOLPE; CUNHA, 2008). Os LATOSSOLOS são solos de grande ocorrência na região e em todo o Estado de São Paulo. Em geral o material geológico é constituído por arenitos do Grupo Bauru, Formação Adamantina e por basaltos do Grupo São Bento, Formação Serra Geral (IPT, 1981). A Tabela 10 apresenta a composição granulométrica média dos solos.

Tabela 1 Valores médios da composição granulométrica em diferentes camadas de LATOSSOLO VERMELHO eutroférico argiloso (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico textura média (LVd).

Fração	LATOSSOLO VERMELHO eutroférico			LATOSSOLO VERMELHO distrófico		
	0-0,1 m	0,1-0,2 m	0,2-0,3 m	0-0,1 m	0,1-0,2 m	0,2-0,3 m
	g kg ⁻¹					
Argila	485	508	525	245	278	285
Silte	297	281	273	68	62	63
Areia total	219	212	202	687	661	652
Areia grossa	90	86	77	388	349	356
Areia fina	129	126	125	299	312	296

Fonte: Melo et al. (2004)

Em 1997 os tratamentos adotados foram: 0,0 (testemunha, sem aplicação de LE e fertilizantes minerais); 2,5; 5,0 e 10 t ha⁻¹ de LE (base seca). A partir do ano 2000 os tratamentos adotados foram: T 0 = testemunha, com fertilização química convencional; T 5 = 5 t ha⁻¹ de LE, T 10 = 10 t ha⁻¹ de LE, T 20 = 20 t ha⁻¹ de LE (base seca). Estes tratamentos foram estabelecidos de modo a fornecer 0 (T 0), 100 (T 5), 200 (T 10) e 400% (T 20) de todo o nitrogênio exigido pela cultura do milho, admitindo-se que 1/3 do nitrogênio contido no LE se encontrava disponível para as plantas.

Assim, as doses totais acumuladas de LE aplicados foram obtidas da seguinte forma (13 anos consecutivos e considerando 2009/2010):

- Dose T 5 = 65,0 t ha⁻¹ de LE (13 anos x 5 t ha⁻¹ de LE, base seca);
- Dose T 10 = 130,0 t ha⁻¹ de LE (13 anos x 10 t ha⁻¹ de LE, base seca);
- Dose T 20 = 207,5 t ha⁻¹ de LE (3 anos x 2,5 t ha⁻¹ de LE + 10 anos x 20 t ha⁻¹ de LE, base seca).

2.2 AMOSTRAGEM DOS SOLOS

O experimento foi instalado no ano agrícola de 2009/2010. Inicialmente, amostras compostas de solos (0 a 0,20 m de profundidade) para fins de caracterização dos atributos químicos, foram realizadas, antes da instalação do experimento, formadas a partir de 10 amostras simples coletadas aleatoriamente de cada parcela/tratamento (T 0, T 5, T 10 e T 20). Os solos foram secos à sombra e ao ar, destorroados e tamisados em peneira de malha 2 mm (TFSA) e acondicionados em sacos plásticos.

As análises químicas de fertilidade dos solos (Tabela 11) foram realizadas pelo Departamento de Solos e Adubos, FCAV/UNESP, Câmpus de Jaboticabal, o qual está ligado ao Programa de Qualidade de Análise de Solo do Sistema IAC – Instituto Agrônômico de Campinas, segundo os métodos de Raij et al (2001).

Tabela 2 Atributos químicos do LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e do LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd) antes da instalação do experimento.

Lodo de esgoto	pH CaCl ₂	MO	P resina	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V	
t ha ⁻¹		g dm ⁻³	mg dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³							%
-----LVef-----											
T 0	4,62	21,4	31,0	3,66	22,6	7,2	50,4	33,46	83,86	39,8	
T 5	4,60	24,0	34,8	3,42	24,8	7,6	56,4	35,88	92,22	39,2	
T 10	4,74	26,0	80,8	4,16	32,2	9,0	54,8	45,36	100,16	45,2	
T 20	4,40	26,2	86,0	2,98	22,4	5,8	70,4	31,18	101,58	30,6	
-----LVd-----											
T 0	4,66	19,4	47,8	2,14	18,6	4,8	39,0	25,54	64,54	40,0	
T 5	4,98	19,8	55,2	2,46	24,6	6,8	32,2	33,86	66,06	51,2	
T 10	4,84	21,2	95,6	2,50	26,2	6,2	40,0	34,90	74,90	47,0	
T 20	4,50	20,2	94,0	2,00	19,2	4,6	49,8	25,8	75,60	35,2	

MO: matéria orgânica; SB: soma de bases; CTC capacidade de troca de cátions; V: saturação por bases.

2.3 ANÁLISES QUÍMICAS DO LODO DE ESGOTO, SOLOS, FERTILIZANTES, CORRETIVO E MATERIAIS CERTIFICADOS UTILIZADOS NO EXPERIMENTO

O LE utilizado no experimento foi obtido junto à Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (ETE-Sabesp), localizada no município de Barueri. Esse LE é proveniente dos esgotos da grande São Paulo e é constituído por uma mistura de esgotos domiciliares e industriais. Trata-se de um sistema de lodos ativados com reator anaeróbio, condicionado com cal hidratada e cloreto férrico ou polímero sintético.

Após recebimento e acondicionamento do LE em local impermeabilizado, foi realizado o procedimento de amostragem conforme orientações dadas pela norma NBR 10.007 (ASSOCIAÇÃO ...2004) no seu anexo A, e a amostra obtida foi dividida em duas partes. A primeira parte da amostra de LE foi seca em estufa a 105 °C até massa constante; assim, após a secagem, foi determinada a umidade (Tabela 10), o que permitiu dimensionar as quantidades do LE úmido necessárias a serem distribuídas em cada tratamento.

A segunda parte foi seca em estufa com circulação forçada de ar a 65 °C até atingir massa constante. Em seguida, procedeu-se à desagregação em um conjunto de amofariz e pistilo de porcelana, minimizando assim o contato com equipamentos metálicos; em seguida, o material foi tamisado em peneira de 0,42 mm e homogeneizado, sendo então devidamente acondicionado em frasco hermeticamente fechado (ABREU et al., 2009). Análises físico-químicas foram realizadas para caracterizar os atributos do potencial agrônômico (Tabela 12) do LE, conforme anexo II da resolução 375 (CONAMA, 2006).

Tabela 3 Atributos do potencial agrônômico do lodo de esgoto (base seca) aplicado no período de 2009/2010.

Atributos	Concentrações
Carbono Orgânico	246,75 g kg ⁻¹
P total	20,36 g kg ⁻¹
N Kjeldahl	24,8 g kg ⁻¹
pH em água	5,80
pH em CaCl ₂	5,54
K total	2,38 g kg ⁻¹
Na total	1,08 g kg ⁻¹
Ca total	15,87 g kg ⁻¹
Mg total	4,23 g kg ⁻¹
Umidade	81,3 %

As amostras em triplicata dos fertilizantes, corretivo, LE e materiais de referência certificados, assim como amostras compostas de solos, foram digeridas empregando-se forno com radiação micro-ondas modelo Multiwave 3000 Microwave Reaction System, Anton Paar GmbH – Graz (Áustria) equipado com 12 vasos de PTFE-TFM

(politetrafluoretileno, modificado), conforme programa de aquecimento (Tabela 13), segundo metodologia SW 846 – 3051A (USEPA, 2007).

Para a digestão das amostras (fertilizantes, corretivo, solos, LE e materiais certificados), foi tomada massa de 0,5 g do material e colocado em reação com 10 mL de ácido nítrico concentrado - HNO₃ (65 % v/v) em grau analítico. A suspensão foi retirada, filtrada em papel-filtro faixa azul e transferida para balão volumétrico de 50 mL e completado o volume com água ultrapura. Para limpeza e descontaminação das vidrarias, as mesmas foram mantidas em solução de ácido nítrico a 10% por 18 h e enxaguadas com água deionizada.

Tabela 4 Programa de aquecimento em forno de micro-ondas com cavidade e frascos fechados para digestão de solos, vegetais e materiais certificados. (temperatura de trabalho: 175 ±5 °C)

Etapa	Potência W	Tempo de rampa -----min-----	Tempo de permanência	Potência final W	Ventilação %	Evento
1	0 a 800	4	1	800	25	Preaquecimento
2	800 a 1200	4	4,5	1200	25	Aquecimento
3	1200 a 530	5	8	530	25	Manutenção da temperatura 175 °C
4	0	30	20	0	100	Resfriamento

Foram usados os seguintes materiais de referência certificados: Sedimento Marinho – NIST SRM 2702, Solo Contaminado com Lodo de Esgoto – RTC CRM 005-050 e Lodo de Esgoto - RTC CRM 029-050, que tiveram como objetivo avaliar a eficiência dos procedimentos de digestão e leitura dos analitos.

Na construção das curvas analíticas para a determinação dos analitos, foram usadas soluções-estoque contendo 1.000 mg L⁻¹ (Merck, Darmstadt, Germany) de As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn. Em todas as diluições e preparo de soluções, foi utilizada água deionizada ultrapura (resistividade 18,2 MΩ cm).

2.4 INSTRUMENTAÇÃO ANALÍTICA

O elemento químico Hg foi analisado por sistema de geração química de vapor de mercúrio (Tabela 14 e Figura 2) e quantificado por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (CVG-ICP-OES), através de visão axial. O gás argônio usado tinha pureza de 99,996 %.

Tabela 5 Parâmetros operacionais utilizados na determinação do elemento químico Hg por CVG-ICP OES Varian com configuração axial na análise das amostras de solos

Vazão do gás plasma	15,0 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹
Potência	1.2 kW
Tempo de integração	3 s
Tempo de estabilização	35 s
Número de integrações	4
Velocidade da bomba	50 rpm
Pressão no nebulizador	200 kPa
Tipo de nebulizador	Concêntrico de vidro
Tocha	Padrão axial Varian
Linha analítica - Hg	253,652 nm
Gerador químico de vapor	
Acidez da amostra	0,14 mol L ⁻¹ HNO ₃
Vazão da amostra	8 mL min ⁻¹
Vazão do NaBH ₄ e HCl	1 mL min ⁻¹
Vazão do gás argônio	60 psi (120 mL min ⁻¹)

Os elementos-traço As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se e Zn foram quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), cujos parâmetros se encontram na Tabela 15, todos através de visão axial.

Os teores de Na e K foram quantificados por espectrofotometria de emissão atômica por chama. A quantificação de P e S foi feita por espectrofotometria UV-Vis.

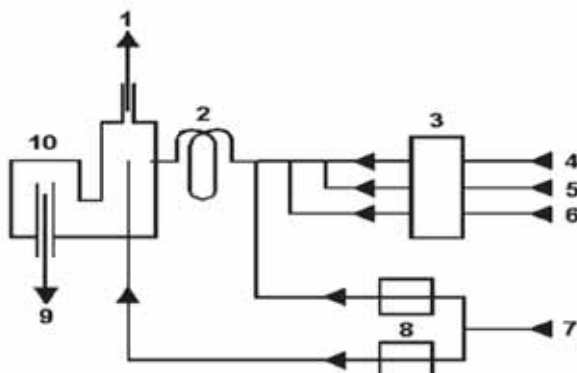


Figura 1 Esquema do sistema de geração química de vapor de mercúrio (Varian Modelo VGA-76P): 1 - para espectrômetro ICP-OES; 2 - bobina de reação (tubo capilar de polietileno, 100 cm de comprimento, 1,8 mm de diâmetro interno); 3 - bomba peristáltica (50 rpm); 4 - amostra (taxa de injeção 8 mL min^{-1}); 5 - $\text{HCl } 5 \text{ mol L}^{-1}$ (taxa de injeção 1 mL min^{-1}); 6 - NaBH_4 (taxa de injeção 1 mL min^{-1}); 7 - argônio (taxa de injeção 120 mL min^{-1}); 8 - controlador de fluxo; 9 - dreno (tubo nalgene); 10 - separador gás/líquido (SANTOS et al., 2005).

2.5 FERTILIZAÇÃO DOS SOLOS, INSTALAÇÃO E CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO

De acordo com a caracterização química para efeito de fertilidade (Tabela 11) realizada antes da instalação do experimento, foi constatada a necessidade de se elevar a saturação por bases para 70% em todas as parcelas. Foram aplicadas doses (Tabela 16) de calcário (PRNT = 90%) que variaram de $2,5$ a $4,0 \text{ t ha}^{-1}$ no LVef e de $1,2$ a $2,7 \text{ t ha}^{-1}$ no LVd, de acordo com as recomendações de Raji e Cantarella (1997).

A incorporação do LE ao solo foi feita em dezembro de 2009, levando-se em conta a umidade residual do mesmo. O LE foi aplicado a lanço, distribuído uniformemente por toda a área da parcela e incorporado por meio de leve gradagem (0,10 m de profundidade), o qual ficou incubado por 20 dias no solo, antes da semeadura.

A cultura foi o milho (*Zea mais* L.). Conforme as características químicas dos solos e LE (Tabelas 11 e 12) e os tratamentos que receberam ou não LE, a diferença entre a dose de NPK exigida pelo milho (RAIJ; CANTARELLA, 1997) e o disponibilizado

pelo LE foi complementada por meio de fertilizantes minerais convencionais. A semeadura da variedade híbrida Agroceres – AG 5020 foi realizada na primeira semana de janeiro de 2010, em espaçamento de 0,9 m entre linhas, com densidade de 7 a 8 plantas por metro linear.

Tabela 6 Parâmetros operacionais do ICP-OES Varian Vista Pró e ICP-OES Thermo Scientific com configuração axial usados para análise dos elementos-traço As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se e Zn, na análise das amostras de solos, sedimento, lodo e material certificado.

Equipamento	Varian Vista Pró - LAQA 110	Thermo Scientific iCAP 6500
Gerador de Radiofrequência	40 MHz	27,12 MHz
Vazão do gás plasma	15,0 L min ⁻¹	12 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	1,5 L min ⁻¹	0,5 L min ⁻¹
Potência da fonte de Radiofrequência	1,10 kW	1,15 kW
Tempo de integração	3 s	15 s
Tempo de estabilização	15 s	
Número de integrações	3	3
Velocidade da bomba	50 rpm	50 rpm
Pressão do nebulizador	18 kPa	26 MPa
Tipo de nebulizador	Concêntrico de vidro	Concêntrico-padrão
Tocha	Padrão axial Varian	Duo (modo axial e radial)
Tubo de alumina	1,8 mm (diâmetro interno)	2,0 mm
Linhas analíticas	As 188,890 nm	Ba 493,409 nm
	Se 196,026 nm	Cd 214,439 nm
		Cr 283,563 nm
		Cu 324,754 nm
		Mo 202,030 nm
		Ni 231,604 nm
		Pb 220,353 nm
		Zn 213,856 nm

A adubação de cobertura, para N e K, foi dividida em duas etapas: a primeira foi feita aos 25 dias após a emergência das plântulas, e a segunda, aos 40 dias, sendo

que o N foi aplicado somente no tratamento-testemunha (T 0), e o K foi aplicado em todos os tratamentos. Após 70 dias da incorporação do LE, amostras de solos de todas parcelas foram coletadas (13º ano) na profundidade 0-0,20 m.

Tabela 7 Doses de calcário aplicadas para a elevação da saturação por bases para 70%.

Lodo de esgoto t ha ⁻¹	LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) t ha ⁻¹ de calcário	LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd) t ha ⁻¹ de calcário
T 0	2,52	1,97
T 5	2,86	1,23
T 10	2,48	1,74
T 20	4,00	2,71

Durante o período de experimentação as temperaturas mínimas, médias e máximas oscilaram entre 11,7 e 22,2, 17,2 e 27,3 e 20,4 e 34,8 °C, respectivamente, com precipitação pluvial total de 821 mm durante todo o experimento. Os elementos meteorológicos foram extraídos de um conjunto de dados pertencentes ao acervo da área de Agrometeorologia do Departamento de Ciências Exatas. As observações foram feitas na Estação Agroclimatológica do Câmpus de Jaboticabal, localizada a uma altitude de 615,01 m acima do nível do mar e apresenta as seguintes coordenadas geográficas: latitude 21º 14' 05" S e longitude 48º 17' 09" W.

2.6 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com o auxílio do programa estatístico AgroEstat - Sistema para Análises Estatísticas de Ensaios Agronômicos (BARBOSA; MALDONADO JÚNIOR, 2010), os dados obtidos foram submetidos à análise de variância; quando o teste F foi significativo, houve comparação das médias utilizando o teste de Tukey em nível de significância ($\alpha = 0,05$). Em função de alguns ajustes na configuração do experimento nesses treze anos, não foi possível realizar análise de regressão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 TEORES DOS ELEMENTOS-TRAÇO NAS AMOSTRAS DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Para avaliar a precisão e a exatidão dos métodos de digestão e leitura dos analitos (solos, fertilizantes, corretivo e lodo de esgoto), foram utilizadas amostras de materiais de referência certificados NIST SRM 2702, RTC CRM 005-050 e RTC CRM 029-050, digeridos em micro-ondas pelo método 3051A (USEPA, 2007). Conforme o escopo e a aplicação deste método não se realiza decomposição total de sedimentos, solos e lodos; assim, este procedimento é mais indicado para estudos de contaminação e poluição ambiental, pois representa o máximo potencialmente biodisponível de um dado poluente. Portanto, a escolha desse método de digestão, utilizando apenas ácido nítrico concentrado (65% v/v) – HNO₃, teve como objetivo simular a disponibilidade “total” dos ETs capaz de ser liberada no ambiente.

Conforme preconiza o certificado do National Institute of Standards and Technology - NIST, o procedimento de digestão do material de referência certificado SRM 2702 (*Inorganics in Marine Sediment*) deveria ser completo. Para tanto, o resíduo silicatado resultante deveria ser tratado com pequena quantidade de ácido fluorídrico, provocando, assim, a decomposição total da amostra. Método não destrutivo, como fluorescência de raios X, também é recomendado.

A recuperação (Tabela 17) obtida para o Ba no *Inorganics in Marine Sediment* (SRM 2711), apesar de ser de 22,2% do valor certificado, foi representativa. Este resultado corrobora o observado por Chen e Ma (1998), que obtiveram índices de recuperação de 21%, 39% e 26% nas amostras NIST SRM 2704, 2709 e 2711, sedimento de rio, solo arenoso e solo contaminado, respectivamente, em que se utilizou o método 3051A. Ainda nesse trabalho, os autores obtiveram 84% de recuperação do Ba com o método 3052 (USEPA, 2007), devido à aplicação de ácido fluorídrico, o qual provocou a solubilização de silicatos, indicando a clara associação do Ba, principalmente à matriz silicatada, não acessado pelo método 3051A.

Tabela 8 Teores dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) obtidos dos materiais certificados sedimento marinho - NIST SRM 2702, solo contaminado com lodo de esgoto - RTC CRM 005-050 e lodo de esgoto - RTC CRM 029-050.

Elemento-traço	Material Certificado	Teor determinado (n=3)		Recuperação %
		Teor Certificado	-----mg kg ⁻¹ -----	
As	NIST SRM 2702	45,3 ± 1,8	38,58	85,2
	RTC CRM 005-050	6,91	7,50	108,5
	RTC CRM 029-050	27,4 ± 2,75	23,91	87,3
Ba	NIST SRM 2702	397,4 ± 3,2	88,18	22,2
	RTC CRM 005-050	852,9	1.086,52	127,4
	RTC CRM 029-050	1080 ± 61,8	993,30	92,0
Cd	NIST SRM 2702	0,817 ± 0,011	1,07	131,0
	RTC CRM 005-050	13,7	13,76	100,4
	RTC CRM 029-050	487 ± 17,5	502,13	103,1
Cr	NIST SRM 2702	352 ± 22	255,08	72,5
	RTC CRM 005-050	41,3	48,06	117,2
	RTC CRM 029-050	345 ± 15,1	372,20	107,9
Cu	NIST SRM 2702	117,7 ± 5,6	93,84	79,7
	RTC CRM 005-050	465,4	387,76	83,3
	RTC CRM 029-050	1100 ± 24,0	1.024,57	93,14
Hg	NIST SRM 2702	0,447 ± 0,007	0,53	118,6
	RTC CRM 005-050	3,23	3,25	100,6
	RTC CRM 029-050	6,13 ± 0,699	6,62	108,0
Mo	NIST SRM 2702	10,8 ± 1,6	3,08	28,5
	RTC CRM 005-050	14,2	6,41	45,1
	RTC CRM 029-050	19,1 ± 0,934	8,29	43,4
Ni	NIST SRM 2702	75,4 ± 1,5	66,64	88,4
	RTC CRM 005-050	26,0	29,95	115,2
	RTC CRM 029-050	172 ± 8,31	186,24	108,3
Pb	NIST SRM 2702	132,8 ± 1,1	137,88	103,8
	RTC CRM 005-050	89,2	110,82	124,2
	RTC CRM 029-050	300 ± 11,8	325,99	108,7
Se	NIST SRM 2702	4,95 ± 0,46	2,37	47,9
	RTC CRM 005-050	19,9	16,61	83,5
	RTC CRM 029-050	25,4 ± 3,27	18,65	73,4
Zn	NIST SRM 2702	485,3 ± 4,2	468,61	96,56
	RTC CRM 005-050	625,2	619,25	99,05
	RTC CRM 029-050	1400 ± 33,8	1334,12	95,29

Chen e Ma (2001) obtiveram índices de recuperação de 46%, 45% e 32% nas amostras NIST SRM 2704, 2709 e 2711, sedimento de rio, solo arenoso e solo contaminado, respectivamente, para o elemento Ba, em que foi usada água régia (ácido nítrico e clorídrico, 1:3 v/v) na digestão em forno de micro-ondas. Resultado semelhante

foi também obtido por Vieira et al. (2005), utilizando NIST SRM 2709 – *San Joaquin Soil*.

Os índices de recuperação para o elemento Mo foram 35% e 20% usando os métodos 3050 e 3051, respectivamente, em Chen e Ma (1998) para solo arenoso, o índice de 28,5 % obtido neste trabalho é muito representativo.

Para o material certificado RTC CRM 005-050 - solo contaminado com lodo de esgoto, recomenda-se a utilização do método 3050A, o qual recomenda massa maior de material (1 g) e os reagentes HNO₃ - ácido nítrico e H₂O₂ – peróxido de hidrogênio para digestão; já o RTC CRM 029-050 - lodo de esgoto, seu escopo recomenda o uso dos métodos 3050A e 3051A.

Considerando que o método 3051A usando ácido nítrico concentrado é uma metodologia de não decomposição total das amostras, as taxas de recuperação nesta pesquisa (Tabela 17) foram bastante expressivas para todos os ETs quando comparadas com outras digestões muito mais enérgicas como as realizadas por Chen e Ma (1998 e 2001) e Vieira et al. (2005).

3.2 TEORES MÉDIOS DOS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn) NO LODO DE ESGOTO, CALCÁRIO, SUPERFOSFATO SIMPLES E CLORETO DE POTÁSSIO APLICADOS AOS SOLOS NO CICLO AGRÍCOLA DE 2009/2010

A contaminação antrópica do solo por ET provocada pela aplicação de fertilizantes parece irrelevante, porém requer monitoramento, pois seu uso é mais amplamente disseminado que outros agroquímicos (AMARAL SOBRINHO et al., 1996). Conforme Raven e Loeppert (1997), a aplicação de fertilizantes e corretivos na prática da agricultura tem acrescentado aos solos diversos ETs como contaminantes ambientais. Assim o solo impactado deve ser constantemente monitorado.

Considerando a Instrução Normativa 27 da Secretaria de Defesa Agropecuária (SDA), do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA, 2006), nos seus anexos I, II e III, por meio das análises do superfosfato simples, calcário e cloreto de

potássio aplicados na condução do experimento (Tabela 18) constatou-se que o uso de doses agronômicas não representa risco imediato de aumento na concentração dos ETs acima dos teores naturalmente encontrados em solos, corroborando outros trabalhos (OTERO et al., 2005; MENDES et al., 2006; BIZARRO et al., 2008). McBride e Spiers (2001) relatam que o aumento significativo do teor de ET nos solos pela aplicação de fertilizantes pode levar décadas, embora deva ser enfatizado que não somente a concentração do ET no insumo, mas também a dose de insumo aplicada e o número de aplicações devem ser levados em consideração.

Entre as várias alternativas de disposição final do LE, recomenda-se a utilização como condicionador de solos degradados devido à riqueza em matéria orgânica, correspondente a 70 % dos sólidos constituintes (MELO; MARQUES, 2000). Assim, conforme o anexo IV da Instrução Normativa 27 da SDA (MAPA, 2006) o LE utilizado apresentou teor de Cr (Tabela 18) acima do valor regulamentado como condicionador de solos; porém, ainda dentro do limite de 30 % tolerado pelo artigo 3º da norma. O teor ($4,37 \text{ mg kg}^{-1}$) de Hg apresentou-se acima do limite estabelecido ($2,5 \text{ mg kg}^{-1}$), portanto o LE não poderia ser utilizado como condicionador.

Poucos trabalhos publicados realizaram comparação entre métodos de digestão e extração de ET em fertilizantes e corretivos agrícolas. Bizarro et al. (2008), compararam os métodos USEPA 3050B e nitroperclórico para fertilizantes fosfatados e constataram que o último apresentou melhor extração de Cd. Campos et al. (2005) avaliaram os teores de Cd, Cu, Cr, Ni, Pb e Zn em fertilizantes fosfatados pelos métodos USEPA 3050B e 3051A, e constataram que a extração em micro-ondas não só é menos poluidora, como também resulta em menor perda de elementos por volatilização e secagem da solução extratora. Além disso, proporciona menor tempo de digestão, boa recuperação de muitos dos elementos voláteis, reduz o risco de contaminação externa e requer menor quantidade de ácidos (BETTINELLI et al., 2000).

Tabela 9 Teores médios dos elementos traço (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn) nos insumos agrícolas (lodo de esgoto, calcário, superfosfato simples, cloreto de potássio) aplicados no ciclo agrícola 2009/2010 e valores máximos permitidos pela Resolução 375 (CONAMA, 2006) e Instrução Normativa 27 (MAPA, 2006). (n=3).

Fertilizantes	Elementos traço										
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
	-----mg.kg ⁻¹ -----										
Lodo de esgoto	6,71	2238,89	5,10	671,08	629,34	4,37	4,28	277,54	63,13	<0,05	1330,55
Calcário	3,34	44,02	2,34	11,75	3,19	0,06	0,36	1,19	<0,001	<0,05	8,02
Superfosfato simples	35,18	428,96	2,82	24,71	17,57	0,03	1,64	16,94	13,58	<0,05	81,28
Cloreto de potássio - KCl	0,99	995,24	0,81	1,12	1,83	0,03	<0,001	<0,005	0,39	<0,05	24,14
Resolução 375 (CONAMA, 2006)	41	1300	39	1000	1500	17	50	420	300	100	2800
Instr. Normat. 27 (MAPA, 2006) Fertilizantes Orgânicos	20	-	3	200	-	1	-	70	150	80	-
Instr. Normat. 27 (MAPA, 2006) Condicionadores de solo	20	-	8	500	-	2,5	-	175	300	80	-
Instr. Normat. 27 (MAPA, 2006) Corretivos de solo	-	-	20	-	-	-	-	-	1000	-	-
Instr. Normat. 27 (MAPA, 2006) Fertilizantes minerais com P₂O₅ ⁽¹⁾	36	-	72	720	-	0,90	-	-	-	360	-
Instr. Normat. 27 (MAPA, 2006) Fertilizantes minerais com KCl	10	-	20	200	-	0,20	-	-	100	-	-

⁽¹⁾ fertilizante mineral com 18 % de P₂O₅.

No entanto, a comparação com amostras de materiais de referência certificados para avaliar a precisão e a exatidão dos procedimentos de digestão e leitura tornaram robustos os resultados obtidos. Portanto, devem ser procedimentos habituais a serem adotados.

Quantificados os teores médios dos ETs (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn), obtidos após digestão do LE (Tabela 18) aplicado aos LATOSSOLOS e comparados com os teores máximos permitidos pela Resolução 375 (CONAMA, 2006), constatou-se que apenas o elemento Ba apresentou teor acima do limite em relação à aplicação do LE em solos.

3.3 TEORES MÉDIOS DOS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn) NOS SOLOS ANTES DA INSTALAÇÃO DO CICLO AGRÍCOLA DE 2009/2010

Quanto aos teores de Cr, Cu, Ni, Pb e Zn no LVef e Ba, Cu, Ni, Pb e Zn no LVd (Tabela 19), observou-se que houve efeito das doses de LE nas concentrações desses elementos nos solos. Esses resultados são concordantes, corroborando outros trabalhos realizados nas mesmas áreas para alguns ETs (OLIVEIRA et al., 2005; NOGUEIRA et al., 2008; MERLINO et al., 2010).

A análise conjunta dos experimentos constatou (Tabela 19) que só houve diferença significativa em relação aos tratamentos para os elementos Pb e Zn; na análise em relação aos experimentos, demonstra-se elevada significância ao nível de 1% para a maioria dos ETs.

Embora os elementos Mo e Se tenham sido incorporados aos solos nos tratamentos com LE neste experimento e em anos anteriores, os teores estavam abaixo do limite de detecção do método analítico (Tabela 19).

Tabela 10 Teores médios dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) em LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd) na profundidade de 0,0 - 0,20 m, que receberam LE por 12 anos, antes da semeadura, no ciclo agrícola de 2009/2010.

Lodo de esgoto	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
t ha⁻¹	-----mg kg⁻¹ de solo-----										
LATOSSOLO VERMELHO eutroférico											
T 0	5,49 a	121,30 a	1,55 a	151,45 ab	129,66 ab	0,08 a	<0,001	24,72 ab	5,83 c	<0,05	105,91 b
T 5	6,06 a	111,97 a	1,71 a	144,88 b	120,16 b	0,10 a	<0,001	21,64 b	6,26 bc	<0,05	104,38 b
T 10	5,52 a	122,11 a	1,98 a	156,74 ab	135,19 ab	0,14 a	<0,001	26,75 ab	7,94 ab	<0,05	132,39 ab
T 20	6,48 a	139,69 a	1,72 a	162,27 a	147,20 a	0,14 a	<0,001	31,22 a	9,13 a	<0,05	149,84 a
Média	5,89	123,77	1,74	153,84	133,05	0,11		26,08	7,29		123,13
Teste F	1,33 ^{NS}	2,12 ^{NS}	2,40 ^{NS}	5,79*	3,53*	3,75*		3,23 ^{NS}	9,37**		7,03**
DMS	1,73	33,33	0,48	12,96	25,22	0,07		9,39	2,09		34,79
CV %	15,6	14,3	14,8	4,5	10,1	31,6		19,2	15,3		15,0
LATOSSOLO VERMELHO distrófico											
T 0	3,58 a	19,40 b	0,98 a	82,89 a	10,93 b	0,13 a	<0,001	5,74 b	4,54 b	<0,05	26,34 c
T 5	3,16 a	22,13 b	1,10 a	87,59 a	16,10 b	0,25 a	<0,001	7,09 b	5,65 b	<0,05	43,60 b
T 10	3,52 a	30,69 a	1,22 a	105,93 a	27,27 a	0,29 a	<0,001	11,14 a	7,27 a	<0,05	72,35 a
T 20	4,14 a	31,16 a	1,17 a	128,16 a	31,80 a	0,22 a	<0,001	11,02 a	8,15 a	<0,05	70,12 a
Média	3,60	25,84	1,12	101,14	21,52	0,22		8,75	6,40		53,10
Teste F	2,98 ^{NS}	32,77**	0,80 ^{NS}	2,25 ^{NS}	45,03**	2,85 ^{NS}		29,63**	19,61**		33,38**
DMS	0,99	4,38	0,48	57,64	6,05	0,17		2,12	1,53		16,07
CV %	14,6	9,0	23,1	30,3	15,0	40,1		12,9	12,7		16,1
Referência CETESB (2005)	3,5	75	< 0,5	40	35	0,05	< 4	13	17	0,25	60
Teor de Prevenção Resol. 420/2009 CONAMA	15	150	1,3	75	60	0,5	30	30	72	5	300
Teor de Investig./Agrícola Resol. 420/2009 CONAMA	35	300	3	150	200	12	50	70	180	-	450
Análise conjunta dos experimentos											
Teste F p/ T	2,90 ^{NS}	3,31 ^{NS}	7,66 ^{NS}	3,62 ^{NS}	8,77 ^{NS}	3,29 ^{NS}		5,57 ^{NS}	99,84**		14,73*
Teste F p/ E	104,32**	487,32**	158,06**	53,59**	1100,13**	18,73*		166,39**	32,33*		158,87**
Teste F p/ T x E	0,89 ^{NS}	1,23 ^{NS}	1,90 ^{NS}	1,05 ^{NS}	1,18 ^{NS}	1,39 ^{NS}		1,37 ^{NS}	0,26 ^{NS}		1,48 ^{NS}

CV=coeficiente de variação; DMS=diferença mínima significativa; E= experimentos; T=tratamentos; (4) Médias seguidas de mesma letra, em coluna, não diferem entre si, ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, *, ** e ^{NS} – significativo ao nível de 5% (P < 0,05), 1% (P < 0,01) e não significativo (P > 0,05), respectivamente.

Exceto Hg, os maiores teores dos ETs foram encontrados no LVef, o qual é de textura argilosa, comparado com o LVd, que é de textura média. Isso comprova que, a diferença pode estar nos diferentes materiais de origem, maior teor de matéria orgânica (21,4 a 26,2 g dm⁻³), maior CTC (83,86 a 101,58 mmol_c dm⁻³) e horizonte A moderado caulínítico-oxídico, o LVef proporcionou maior retenção dos ETs quando comparado ao LVd, o qual apresentou menor teor de matéria orgânica (19,4 a 21,2 g dm⁻³), menor CTC (64,54 a 75,60 mmol_c dm⁻³) e possui horizonte A moderado caulínítico.

Em geral, a movimentação dos ETs está condicionada às suas naturezas químicas e aos atributos do solo, os quais interferem nas reações de sorção/dessorção, precipitação/dissolução, complexação, formação de quelatos e oxirredução (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001). Dentre tantos atributos do solo que podem interferir na mobilidade dos ETs, podem-se destacar o pH, a quantidade de matéria orgânica, o potencial redox, o tipo e quantidade da argila, a textura do solo e ação dos exsudatos liberados pelas raízes, que facilita a biodisponibilidade (RIEUWERTS et al., 2006). Os óxidos de Fe da fração argila e o ácido fúlvico da matéria orgânica são mais efetivos na adsorção dos elementos-traço (COVELO et al., 2007).

Pesquisas têm demonstrado que Cr, Cu, Ni e Pb apresentam baixa mobilidade, acumulando-se na camada superficial do solo, na qual o LE foi incorporado, enquanto o Cd e, principalmente, o Zn são móveis e, portanto, apresentam maior potencial para percolar e contaminar o subsolo e as águas subterrâneas (OLIVEIRA; MATTIAZZO, 2001; OLIVEIRA et al., 2005; NOGUEIRA et al., 2008; MERLINO et al., 2010).

3.4 TEORES MÉDIOS DOS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Pb, Cu, Cr, Hg, Mo, Ni, Se e Zn) NOS SOLOS APÓS A INSTALAÇÃO DO CICLO AGRÍCOLA DE 2009/2010

Após a 13ª aplicação de lodo de esgoto ao LVef e LVd e análises químicas dos teores dos ETs (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) obtidos (Tabela 20) foram comparados com os valores orientadores vigentes.

De acordo com os teores máximos permitidos pela decisão de diretoria nº 195 (CETESB, 2005), que trata dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (valores de referência de qualidade - VRQ) e pela resolução 420 (CONAMA, 2009) (valores de prevenção - VP), constatou-se que o LVeF apresentou teores de As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni e Zn acima dos VRQs e concentrações de Cd, Cr e Cu acima dos VP; o LVd apresentou teores de As, Cd, Cr, Hg e Zn (dois tratamentos) acima dos VRQs e concentração de Cr acima dos VPs.

Portanto, esses dois LATOSSOLOS, conforme o art. 13 da resolução 420 (CONAMA, 2009), que trata das classes de qualidade dos solos, são de Classe 3, visto que, cada solo apresentou pelo menos uma substância inorgânica com teor maior que o VP e menor ou igual ao VI. Os dois LATOSSOLOS apresentaram teores dos ETs abaixo dos valores de investigação (VI) agrícola, o qual é o mais restritivo.

Comparando os teores dos elementos As, Ba, Cu, Hg, Ni, Pb e Zn nos tratamentos que receberam LE no 12º ano (Tabela 19) e 13º ano (Tabela 20), constatou-se pequena diminuição nas concentrações em alguns tratamentos. Também ocorreu pequena diminuição nos teores de Cd e Cr em todos os tratamentos que receberam LE. Essa diminuição deve-se provavelmente ao elevado índice pluviométrico (821 mm) ocorrido durante a condução do experimento e a possibilidade de esses elementos estarem sendo lixiviados para camadas abaixo de 0,2 m. Nos ecossistemas tropicais, onde predominam solos altamente intemperizados, a movimentação dos ETs no perfil do solo é governada principalmente pelo regime hídrico, pH do solo, capacidade de retenção do solo e posição do solo na paisagem.

Nos cinco primeiros anos, Oliveira et al. (2005) relataram que o LE aplicado nos dois LATOSSOLOS estudados apresentava teor médio de $644,2 \text{ mg kg}^{-1}$, $385,4 \text{ mg kg}^{-1}$ e $2.407,4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente, para Cu, Ni e Zn. Assim permaneceu com elevada carga impactante até o 13º ano (Cu = $629,3 \text{ mg kg}^{-1}$, Ni = $220,8 \text{ mg kg}^{-1}$ e Zn = $1.330,5 \text{ mg kg}^{-1}$) e, por isso os teores de Cu, Ni e Zn nos solos sofreram elevações de

Tabela 11 Teores médios dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) em LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd), na profundidade 0,0 - 0,20 m, 70 dias após receber LE (13º ano) e semeadura de milho no ciclo agrícola de 2009/2010.

Lodo de esgoto	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
t ha⁻¹	mg kg⁻¹ de solo										
LATOSSOLO VERMELHO eutroférico											
T 0	5,80 a	110,77 a	1,70 a	135,38 a	121,57 a	0,08 a	<0,001	22,29 a	5,83 a	<0,05	97,91 b
T 5	5,86 a	113,58 a	1,42 a	138,78 a	122,66 a	0,09 a	<0,001	23,70 a	6,77 a	<0,05	107,24 ab
T 10	5,66 a	133,69 a	1,67 a	143,78 a	135,74 a	0,11 a	<0,001	28,82 a	7,63 a	<0,05	129,26 ab
T 20	5,69 a	109,57 a	1,60 a	144,14 a	126,66 a	0,11 a	<0,001	24,52 a	8,00 a	<0,05	135,46 a
Média	5,75	116,90	1,60	140,52	126,66	0,10		24,83	7,06		117,47
Teste F	0,02 ^{NS}	1,59 ^{NS}	1,88 ^{NS}	2,71 ^{NS}	0,97 ^{NS}	0,73 ^{NS}		1,47 ^{NS}	3,33 ^{NS}		4,84*
DMS	2,54	37,64	0,38	10,75	27,41	0,08		9,73	2,22		33,98
CV %	23,5	17,1	12,8	4,1	11,5	43,3		20,9	16,7		15,4
LATOSSOLO VERMELHO distrófico											
T 0	3,06 a	32,55 a	0,48 a	76,01 c	10,27 c	0,15 a	<0,001	4,88 c	4,32 b	<0,05	24,51 b
T 5	3,56 a	24,30 a	0,56 a	82,77 bc	15,32 c	0,20 a	<0,001	6,73 bc	5,10 b	<0,05	38,01 b
T 10	3,64 a	29,76 a	0,62 a	95,41 ab	22,76 b	0,24 a	<0,001	9,27 ab	6,36 a	<0,05	61,10 a
T 20	3,76 a	44,78 a	0,66 a	99,00 a	29,40 a	0,19 a	<0,001	11,01 a	7,02 a	<0,05	66,63 a
Média	3,51	32,85	0,58	88,30	19,44	0,19		7,97	5,70		47,56
Teste F	0,75 ^{NS}	2,23 ^{NS}	2,27 ^{NS}	12,53**	30,22**	0,54 ^{NS}		15,92**	27,94**		27,15**
DMS	1,50	24,32	0,22	12,75	6,41	0,20		2,85	0,97		15,91
CV %	22,9	39,4	20,1	7,7	17,6	54,2		19,1	9,0		17,8
Referência CETESB (2005)	3,5	75	< 0,5	40	35	0,05	< 4	13	17	0,25	60
Teor de Prevenção Resol. 420/2009 CONAMA	15	150	1,3	75	60	0,5	30	30	72	5	300
Teor de Investig./Agrícola Resol. 420/2009 CONAMA	35	300	3	150	200	12	50	70	180	-	450
Análise conjunta dos experimentos											
Teste F p/ T	0,56 ^{NS}	0,47 ^{NS}	0,83 ^{NS}	5,13 ^{NS}	3,50 ^{NS}	4,17 ^{NS}		3,88 ^{NS}	51,21**		250,61**
Teste F p/ E	148,94**	102,49**	172,31**	250,91**	925,21**	65,52**		181,61**	79,75**		3480,67**
Teste F p/ T x E	0,27 ^{NS}	2,42 ^{NS}	2,91 ^{NS}	2,76 ^{NS}	1,11 ^{NS}	0,22 ^{NS}		1,07 ^{NS}	0,28 ^{NS}		0,07 ^{NS}

CV=coeficiente de variação; DMS= diferença mínima significativa; E= experimentos; T=tratamentos; (*) Médias seguidas de mesma letra, em coluna, não diferem entre si, ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, *, ** e ^{NS} – significativo ao nível de 5% (P < 0,05), 1% (P < 0,01) e (P > 0,05) não significativo, respectivamente.

até 246 % e 199 % para Cu, 161 % e 201% para Ni e 297 % e 161 % para Zn, respectivamente para o LVd e LVef. Oliveira et al. (2005) relataram teor médio de 205,8 mg kg⁻¹ de Pb no LE aplicado aos solos, porém a carga impactante média foi decrescendo até o 13º ano (63,14 mg kg⁻¹). Dessa maneira, os teores de Pb nos solos (LVd e LVef) sofreram diminuição de até 48 % e 62 %, respectivamente.

Portanto, fica evidente que aplicações anuais sucessivas de LE com elevadas concentrações de ET certamente levarão ao acúmulo desses e de outros elementos na camada superficial do solo. Assim, considerando os teores orientadores dos ETs em solos preconizados pela resolução 420 (CONAMA, 2009) e tendo como base os teores médios dos ETs incrementados no solo pelo LE utilizado (Tabela 21), estima-se que Ba, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn serão os primeiros elementos químicos a atingir o valor de investigação (VI) no LVef. Para o LVd, o primeiro elemento químico a atingir o limite crítico de investigação é o Cr somente. Com teores de ET iguais ou maiores que o VI no solo, a matriz ambiental passa a ter riscos potenciais diretos e indiretos à saúde humana, considerando um cenário de exposição padronizado (agrícola, residencial ou industrial).

Tabela 12 Quantidades de ET adicionados aos solos através da aplicação de LE no ciclo agrícola de 2009/2010 (13º ano).

Lodo de esgoto	Elementos-traço									
	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Zn
t ha ⁻¹	kg ha ⁻¹									
T 5	0,033	11,194	0,025	3,355	3,147	0,022	0,021	1,104	0,315	6,653
T 10	0,067	22,388	0,051	6,711	6,293	0,044	0,042	2,208	0,631	13,305
T 20	0,134	44,777	0,102	13,422	12,587	0,088	0,084	4,417	1,262	26,611

A retenção dos ETs presentes no LE pelos solos é atribuída à forte sorção ou coprecipitação com óxidos de Mn e Fe, nos minerais coloidais argilosos do solo e matéria orgânica que os mantém em formas relativamente indisponíveis por longo período de tempo (SOMMERS, 1977; EMMERICH et al., 1982; McGRATH, 1987; McGRATH; CEGERRA, 1992). Entretanto, dentre outros pesquisadores, McBride (1995) argumenta que os ETs presentes à matéria orgânica podem ser liberados

quando esta é mineralizada, permitindo o movimento através do perfil do solo e maior biodisponibilidade.

São raros os estudos de aplicação de LE em solos brasileiros por longa duração, pois muitos são realizados em casa de vegetação e por pequeno período de tempo. Avaliar o comportamento dos ETs em condições de campo, em pesquisas de longa duração, adquire grande relevância, principalmente na busca do efeito dinâmico desses elementos químicos que foram incorporados aos solos de forma antrópica através de LE, cujo objetivo é verificar o possível acúmulo nos solos e nas plantas. São esses experimentos que fornecem subsídios na elaboração de normativas para a disposição adequada do LE em solos agricultáveis ou não.

4 CONCLUSÕES

Após 13 aplicações de LE, uma a cada ano, no LVef e no LVd, os maiores teores dos ETs foram constatados no LVef e ainda não atingiram o valor de investigação (VI) agrícola (mais restritivo). Persistindo a atual taxa de aplicação de LE nos solos estudados e teores médios de ET incorporados aos mesmos, estima-se que Ba, Cd, Cr, Cu, Ni e Zn serão os primeiros elementos a atingir o VI no LVef. Para o LVd, o primeiro elemento a atingir o VI é o Cr somente.

Para solos altamente intemperizados, uma das características mais importantes para estabelecer as quantidades-limite de ET a serem adicionados ao solo por resíduos orgânicos são a textura, os teores de minerais de argila e de oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio.

5 REFERÊNCIAS

ABREU, M. F.; ABREU JUNIOR, C. H.; SILVA, F. C.; SANTOS, G. C. G.; GOMES, T. F.; COSCIONE, A. R.; ANDRADE, C. A. Análises químicas de fertilizantes orgânicos (urbanos) In: SILVA, F. C. (Ed.) **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627 p.

AMARAL SOBRINHO, N. M. B.; BARROS, N. F.; COSTA, L. M.; FONTES, M. P. F. Efeito de um resíduo da indústria de Zn sobre a química de amostras de solo e plantas de milho. **R. Bras. Ci. Solo**, v.20, p.271-276, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **NBR-10.007**: amostragem de resíduos sólidos. 2. ed. Rio de Janeiro, 2004.

BARBOSA, J. C.; MALDONADO JÚNIOR, W. **AgroEstat - Sistema para Análises Estatísticas de Ensaio Agrônomicos**. Versão 1.0. 2010.

BERGKVIST, P.; JARVIS, N.; BERGGREN, D.; CARLGREN, K. Long-term effects of sewage sludge applications on soil properties, cadmium availability and distribution in arable soil. **Agriculture, Ecosystems and Environment**, 97(1-3), p.167-179. 2003.

BETTINELLI, M.; BEONE, G. M.; SPEZIA, S.; BAFFI, C. Determination of heavy metals in soils and sediments by microwaveassisted digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry analysis. **Analytica Chimica Acta**, v.424, p.289-296, 2000.

BIZARRO, V. G.; MEURER, E. J.; TATSCH, F. R. P. Teor de cádmio em fertilizantes fosfatados comercializados no Brasil. **Ci. Rural**, Santa Maria, v.38, n.1, p.247-250, 2008.

CAMPOS, M. L.; SILVA, F. N.; FURTINI NETO, A. E.; GUILHERME, L. R. G.; MARQUES, J. J.; ANTUNES, A. S. Determinação de cádmio, cobre, cromo, níquel, chumbo e zinco em fosfatos de rocha. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.40, n.4, p.361-367, 2005

CHEN, M.; MA, L. Q. Comparison of four EPA digestion methods for metal analysis using certified and Florida soils. **J. Environ. Qual.** 27, p.1.294–1.300. 1998.

CHEN, M.; MA, L. Q. Comparison of three aqua regia digestion methods for twenty Florida soils. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 65, p.491-499. 2001.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO – CETESB. **Decisão de diretoria nº 195-2005 para valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo**. São Paulo, CETESB, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução 375, Critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. **Diário Oficial da União**, Brasília. 29 de ago. 2006. 32 p.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução 420, Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. **Diário Oficial da União**, Brasília. 28 de dez 2009. 16 p.

COVELO, E. F.; VEGA, F. A.; ANDRADE, M. L. Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. **Journal of Hazardous Materials**, v.140, n.1-2, p.308–315, 2007.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Serviço de Produção de Informação, Brasília: Embrapa, 2006. 306 p.

EMMERICH, W. E.; LUND, L. J.; PAGE, A. L.; CHANG, A. C. Solid phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils. **J. Environ. Qual.** 11, p.178-181. 1982.

GASKIN, J. G.; BROBST, R. B.; MILLER, W. P.; TOLLNER, E. W. Long term biosolids application effects on metal concentration in soil and bermudagrass forage. **J. Environ. Qual.**, 32, p.146-152. 2003.

IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Mapa geológico do Estado de São Paulo**. São Paulo, escala 1:500.000. Mapa, 1981.

KIEKENS, L.; COTTENIE, A. Principles of investigations on the mobility and plant uptake of heavy metals. In: LESCHBER, R.; DAVIS, R. D.; L'HERMITÉ, P. **Chemical methods for assessing bio-available metals in sludges and soils**. Commission of the European Communities, London: Elsevier, 1985. p. 32-41.

McBRIDE, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? **J. Environ. Qual.** 24, p.5-18. 1995.

McBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace elements content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Commun. Soil Sci. Plant Anal.**, New York, v.32, p.139-156. 2001.

McGRATH, S. P. Long-term studies of metal transfers following application of sewage sludge. p. 301-317. In: P. J. COUGHTREY et al. (ed.) **Pollutant transport and fate in ecosystems**. Blackwell Sci. Publ., Oxford. 1987.

McGRATH, S. P.; CEGERRA, J. Chemical extractability of heavy metals during and after long-term applications of sewage sludge to soil. **J. Soil Sci.** 43, p.313-321. 1992.

MELO, W. J.; MARQUES, M. O. Potencial do lodo de esgoto como fonte de nutrientes para as plantas. In: BETIOL, W.; CAMARGO, O. A. (Eds.). **Impacto ambiental do uso agrícola do lodo de esgoto**. Jaguariúna: EMBRAPA Meio Ambiente, 2000. 312p.

MELO, V. P.; BEUTLER, A. N.; SOUZA, Z. M.; CENTURION, J. F.; MELO, W. J. Atributos físicos de Latossolos adubados durante cinco anos com biossólido. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.39, p.67-72. 2004.

MENDES, A. M. S.; DUDA, G. P.; NASCIMENTO, C. W. A.; SILVA, M. O. Bioavailability of cadmium and lead in a soil amended with phosphorus fertilizers. **Scientia Agricola**, 63, p.328- 332, 2006.

MERLINO, L. C. S.; MELO, W. J.; MACEDO, F. G.; GUEDES, A. C. T. P.; RIBEIRO, M. H.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, 34, p.2.031-2.039, 2010.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO – MAPA. Instrução Normativa nº 27, **Diário Oficial da União**, Brasília. 05 de jun. 2006.

NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MARQUES, M. O. Cádmio, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em Latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, v.32, p.2.195-2.207, 2008.

OLIVEIRA, F. C.; MATTIAZZO, M. E. Mobilidade de metais pesados em um Latossolo Amarelo distrófico tratado com lodo de esgoto e cultivado com cana-de-açúcar. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.58, n.4, p.807-812, 2001.

OLIVEIRA, K. W.; MELO, W. J.; PEREIRA, G. T.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Heavy metals in oxisols amended with biosolids and cropped with maize in a long-term experiment. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.62, n.4, p.381-388, 2005.

OTERO, N.; VITÒRIA, L.; SOLER, A.; CANALS, A. Fertilizer characterization: Major, trace and rare earth elements. **Applied Geochem.**, 20, p.1.473-1.488, 2005.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H. Milho. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agrônômico, p. 56 – 59. 1997. (Boletim Técnico 100).

RAIJ, B. van; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Instituto Agrônômico de Campinas, Campinas, 2001. 285 p.

RAVEN, K. P.; LOEPPERT, R. H. Trace element composition of fertilizers and soil amendments. **J. Environ. Qual.**, v.26, p.551-557, 1997.

RIEUWERTS J. S.; ASHNORE, M. R.; FARAGO, M. E.; THORNTON, I. The influence of soil characteristics on the extractability of Cd, Pb and Zn in upland and moorland soils. **Science of the Total Environment**, v.366, p.64–875, 2006.

SANDRONI, V.; SMITH, C. M. M. Microwave digestion of sludge, soil and sediment samples for metal analysis by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, 468, p. 335-344. 2002.

SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization. **J. Anal. At. Spectrom.**, 20, p.538–543. 2005.

SOMMERS, L. E. Chemical composition of sewage sludges and analysis of their potential use as fertilizers. **J. Environ. Qual.** 6, p.225-232. 1977.

USEPA - U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.** Washington, DC, Revision 1, February 2007. 30 p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 07 out. 2009.

VIEIRA, E. C.; KAMOGAWA, M. Y.; LEMOS, S. G.; NÓBREGA, J. A.; NOBREGA, A. R. A. Decomposição de amostras de solos assistida por radiação micro-ondas: estratégia para evitar a formação de fluoretos insolúveis. **R. Bras. Ci. Solo**, 29, p.547-553, 2005.

VOLPE, C. A.; CUNHA, A. R. Dados meteorológicos de Jaboticabal no período de 1971-2000. In: FÓRUM DE ESTUDOS DOS PROBLEMAS REFERENTES ÀS MUDANÇAS MESOCLIMÁTICAS NO MUNICÍPIO DE JABOTICABAL, 1., Jaboticabal, 2008. Relatório final. Jaboticabal, Comissão de Assuntos Relevantes da Câmara Municipal de Jaboticabal, 2008. **CD-ROM.**

CAPÍTULO 3 – ELEMENTOS-TRAÇO EM SOLOS E PLANTAS DE MILHO EM EXPERIMENTO DE TREZE ANOS COM APLICAÇÕES ANUAIS DE LODO DE ESGOTO

RESUMO - Com maior disponibilidade de nutrientes no solo, decorrente da aplicação de lodo de esgoto (LE), espera-se melhor desenvolvimento da planta e, conseqüentemente, maior produtividade das culturas. Contudo, a presença de elementos-traço (ET) potencialmente tóxicos no LE, pode limitar a utilização desse resíduo como fertilizante devido ao risco de contaminação da cadeia trófica e percolação para águas subterrâneas. Nesse sentido, o objetivo deste estudo foi avaliar os teores e o efeito cumulativo dos ETs As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn, em plantas de milho (*Zea mays* L.) cultivadas em dois LATOSSOLOS VERMELHOS (um eutroférico – LVef, e outro distrófico – LVd), após a aplicação anual de LE por treze anos. Em condições de campo e delineamento experimental em blocos ao acaso, cada LATOSSOLO recebeu quatro doses de LE, (0, 5, 10 e 20 t de LE ha⁻¹) com cinco repetições. Amostras de LE, solos, materiais vegetais e materiais de referência certificados foram digeridos em forno de micro-ondas (método USEPA 3051A), e os analitos foram quantificados por ICP-OES. Os ETs não causaram fitotoxicidade ou contaminação nas partes aéreas, folhas para diagnose e grãos das plantas de milho, assim permaneceram abaixo dos limites considerados tóxicos. As folhas para diagnose apresentaram os maiores teores de bário, cobre e zinco, o que indica maior possibilidade de transferência dos mesmos para a cadeia alimentar.

Palavras-chave: bário, cobre, zinco, poluição do solo, fertilização.

1 INTRODUÇÃO

O lodo de esgoto (LE) apresenta efeitos potencialmente benéficos na fertilização dos solos agricultáveis em razão da matéria orgânica (MO) e dos nutrientes como nitrogênio e fósforo contidos no mesmo (ČÁSOVÁ et al., 2009). A reciclagem do LE por meio da aplicação em solos agricultáveis é favorecida em relação à eliminação do mesmo em aterros sanitários ou por incineração em fornos, além de aumentar a disponibilidade de micronutrientes às plantas (McBRIDE, 2003; ALCANTARA et al., 2009).

No entanto, nas últimas décadas, tem sido debatido exaustivamente o uso agrícola de LE, uma vez que em alguns estudos foram relatados efeitos negativos no crescimento de plantas, na fertilidade dos solos em longo prazo e na qualidade das águas subterrâneas resultantes da aplicação do mesmo (McBRIDE et al., 1997, 2004; RICHARDS et al., 1998). Estes problemas são frequentemente associados aos elementos-traço (ET) arsênio, bário, cádmio, cromo, cobre, mercúrio, molibdênio, níquel, chumbo, selênio e zinco, presentes no material. Portanto, é importante compreender o comportamento desses elementos no sistema solo-planta, a fim de avaliar a sua biodisponibilidade, mobilidade e toxicidade, principalmente em experimentos de aplicação contínua, em condições de campo e de longa duração.

Estudos de longa duração têm produzido resultados inconsistentes sobre o efeito do envelhecimento na fração biodisponível de ET de lodo incorporado aos solos (BROWN et al., 1998; McGRATH et al., 2000; McBRIDE et al., 2004). Os solos de regiões tropicais, mais quentes, diferenciam-se da aplicação de LE em solos de regiões temperadas, mais frias. Em temperaturas mais elevadas, haverá maior degradação da matéria orgânica do solo pela atividade da biota, pois as reações químicas e bioquímicas são mais rápidas, assim favorecendo a liberação dos ETs para a solução do solo. Todavia, um declínio de pH do solo subsequente após aplicação de LE tem sido sugerido como o responsável pela maior solubilidade dos ETs e mobilidade (QURESHI et al., 2003), portanto, maior disponibilidade para o ecossistema.

Em solos agrícolas, a biodisponibilidade de ET em relação à adição de LE é particularmente preocupante por causa do risco potencial à saúde humana e/ou animal visto suas dietas. Em geral, uma parcela pequena (<1%) dos ETs é biodisponível e incorporada pelas culturas (SHOBER et al., 2002). A maior parte (> 50%) destes permanece ligada às partículas do solo, entre elas, a matéria orgânica (BASTA et al. 2005). Portanto, a caracterização da fração possivelmente biodisponível de ET ainda continua mal compreendida, em parte porque alguns experimentos foram executados por tempo insuficiente para observar mudanças graduais das características do solo e da biodisponibilidade dos elementos após aplicação do lodo.

Os LATOSSOLOS são solos muito intemperizados, com baixos teores de matéria orgânica e nutrientes, são profundos, bem drenados e apresentam aptidão à reciclagem agrícola de LE. Portanto, avaliar o destino dos ETs no sistema solo-planta é essencial para dimensionar o impacto ambiental provocado pelo seu uso agrícola, visto que o dimensionamento desse impacto está relacionado diretamente a habilidade de retenção das espécies químicas pelo solo (ELLIOTT et al., 1986).

O objetivo deste estudo foi avaliar os teores e o efeito cumulativo dos elementos potencialmente tóxicos As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn, em dois solos de texturas diferentes, sob cultivo de milho, em condições de campo e em experimento de treze anos com aplicações anuais de lodo de esgoto.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 CONFIGURAÇÃO EXPERIMENTAL

As áreas experimentais, um LATOSSOLO VERMELHO eutroférico típico (LVef), textura argilosa e em um LATOSSOLO VERMELHO distrófico típico (LVd), textura média (MELO et al., 2004; EMBRAPA, 2006), destinadas exclusivamente às pesquisas do uso de LE na agricultura, foram instaladas inicialmente em 1997, na Fazenda de Ensino e Pesquisa da Universidade Estadual Paulista - Câmpus de Jaboticabal – São

Paulo - Brasil. O delineamento experimental foi em blocos casualizados (DBC), com quatro tratamentos e cinco repetições, totalizando 20 unidades experimentais de 60 m² cada. O experimento foi realizado no ano de 2010.

Os LATOSSOLOS são solos cujo material geológico é constituído por arenitos do Grupo Bauru, Formação Adamantina, e por basaltos do Grupo São Bento, Formação Serra Geral (IPT, 1981). É de grande ocorrência na região e em todo o Estado de São Paulo. O clima local é classificado, segundo Köppen, como subtropical de inverno seco (Aw) (VOLPE; CUNHA, 2008).

Os tratamentos: T 0 = testemunha, com fertilização química convencional; T 5, T 10 e T 20 t de LE, base seca, foram estabelecidos de modo a fornecer 0 (T 0), 100 (T 5), 200 (T 10) e 400 % (T 20) de todo nitrogênio exigido pela cultura do milho, admitindo-se que 1/3 do o nitrogênio contido no LE encontrava-se disponível para as plantas. Amostras de solos de todas as parcelas foram colhidas na profundidade 0-0,20 m antes do início do ano agrícola de 2010, e suas características encontram-se na Tabela 1.

Amostras (LE, solos, materiais vegetais e materiais certificados) foram digeridas segundo a metodologia SW 846 – 3051A do USEPA. Uma alíquota de aproximadamente de 0,5 g do material foi colocada em reação com 10 mL de ácido nítrico concentrado - HNO₃ (65 % v/v) em grau analítico. Materiais de referência certificados NIST SRM 1573a, Folhas de Tomate e RTC CRM 005-050 Solo Contaminado com Lodo de Esgoto foram usados para avaliar a exatidão dos procedimentos de digestão e leitura dos analitos estudados. Em todas as diluições e no preparo de soluções, foi utilizada água deionizada ultrapura (resistividade 18,2 MΩ cm). Os teores de Na e K foram quantificados por espectrofotometria de emissão atômica por chama. A quantificação de P foi feita por espectrofotometria UV-vis. Os teores dos elementos-traço As, Ba, Cd, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Se e Zn foram quantificados por ICP-OES. O elemento Hg foi analisado por sistema de geração química de vapor e quantificado CVG-ICP-OES (SANTOS et al., 2005).

Os atributos do potencial agrônômico do LE, conforme anexos II, III e IV da resolução 375 do CONAMA, (2006) foram (base seca): C_{org} = 246,75 g kg⁻¹, P_{total} =

20,36 g kg⁻¹, N_{Kjeldahl} = 24,8 g kg⁻¹, pH_{H2O} = 5,80, K_{total} = 2,38 g kg⁻¹, Na_{total} = 1,08 g kg⁻¹, Ca_{total} = 15,87 g kg⁻¹, Mg_{total} = 4,23 g kg⁻¹ e Umidade = 81,3 %.

Tabela 1 Atributos químicos do LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd) antes da instalação do décimo terceiro ano de experimentação.

Lodo de esgoto	pH CaCl ₂	MO	P resina	K	Ca	Mg	H+Al	SB	CTC	V
t ha ⁻¹		g dm ⁻³	mg dm ⁻³	mmol _c dm ⁻³						%
-----LVef-----										
T 0	4,62	21,4	31,0	3,66	22,6	7,2	50,4	33,46	83,86	39,8
T 5	4,60	24,0	34,8	3,42	24,8	7,6	56,4	35,88	92,22	39,2
T 10	4,74	26,0	80,8	4,16	32,2	9,0	54,8	45,36	100,16	45,2
T 20	4,40	26,2	86,0	2,98	22,4	5,8	70,4	31,18	101,58	30,6
-----LVd-----										
T 0	4,66	19,4	47,8	2,14	18,6	4,8	39,0	25,54	64,54	40,0
T 5	4,98	19,8	55,2	2,46	24,6	6,8	32,2	33,86	66,06	51,2
T 10	4,84	21,2	95,6	2,50	26,2	6,2	40,0	34,90	74,90	47,0
T 20	4,50	20,2	94,0	2,00	19,2	4,6	49,8	25,80	75,60	35,2

MO: matéria orgânica; SB: soma de bases; CTC capacidade de troca de cátions; V: saturação por bases.

A caracterização química do LE (base seca), conforme anexos II e IV da resolução 375 do CONAMA (2006) resultou nos seguintes teores de elementos-traço (base seca): As = 6,71 mg kg⁻¹, Ba = 2.238,89 mg kg⁻¹, Cd = 5,10 mg kg⁻¹, Cr = 671,08 mg kg⁻¹, Cu = 629,34 mg kg⁻¹, Hg = 4,37 mg kg⁻¹, Mo = 4,28 mg kg⁻¹ Ni = 220,85 mg kg⁻¹, Pb = 63,13 mg kg⁻¹ e Zn = 1.330,55 mg kg⁻¹. Conforme os teores máximos permitidos pela resolução 375 (CONAMA, 2006) constatou-se que apenas o teor de Ba estava em desconformidade em relação à aplicação em solos.

2.2 INSTALAÇÃO, FERTILIZAÇÃO DOS SOLOS E CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO

De acordo com a caracterização química para efeito de fertilidade (Tabela 22) realizada antes da instalação do experimento, foi constatada a necessidade de se elevar a saturação por bases para 70% em todas as parcelas dos tratamentos. Foram

aplicadas doses (Tabela 23) de calcário (PRNT = 90%) de acordo com as recomendações de Raij e Cantarella (1997). A incorporação do LE ao solo, do período de 2009/2010, foi feita no mês de dezembro de 2009, levando-se em conta a umidade residual. O LE foi aplicado a lanço, distribuído uniformemente por toda a área da parcela e incorporado por meio de gradagem leve.

Tabela 2 Doses de calcário aplicadas para a elevação da saturação por bases para 70%.

Lodo de esgoto t ha ⁻¹	LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) -----t de calcário ha ⁻¹ -----	LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd)
T 0	2,52	1,97
T 5	2,86	1,23
T 10	2,48	1,74
T 20	4,00	2,71

Conforme os atributos químicos dos solos (Tabela 22) e do LE, os tratamentos que receberam ou não LE, a diferença entre o teor de NPK recomendável pela cultura do milho (RAIJ; CANTARELLA, 1997) e o disponibilizado pelo LE foi complementada por meio de fertilizantes minerais convencionais (Tabela 24). A semeadura da variedade híbrida Agrocere – AG 5020 ocorreu na primeira semana de janeiro de 2010 e teve um espaçamento de 0,9 m entre linhas, com densidade de 7 a 8 plantas por metro linear.

Decorridos aproximadamente 15 dias da semeadura, teve início o ataque da praga *Spodoptera frugiperda* (J. E. Smith, 1797), denominada lagarta-do-cartucho, a qual foi controlada através da aplicação de inseticidas químicos de contato e sistêmicos.

A adubação de cobertura (Tabela 24), para N e K, conforme as recomendações de Raij e Cantarella, (1997), foi dividida em duas etapas: a primeira foi feita aos 25 dias após a emergência das plântulas, e a segunda, aos 40 dias, sendo que o N foi aplicado somente no tratamento-testemunha (T 0), e o K foi aplicado em todos os tratamentos.

Durante o período de experimentação (2009/2010), as temperaturas mínimas, médias e máximas oscilaram entre 11,7 e 22,2; 17,2 e 27,3 e 20,4 e 34,8 °C, respectivamente, com precipitação pluviométrica total de 821 mm durante todo o experimento. Os elementos meteorológicos foram extraídos de um conjunto de dados pertencentes ao acervo da área de Agrometeorologia do Departamento de Ciências Exatas. As observações foram feitas na Estação Agroclimatológica do Câmpus de Jaboticabal, localizada a uma altitude de 615,01 m acima do nível do mar e apresenta as seguintes coordenadas geográficas: latitude 21° 14' 05" S e longitude 48° 17' 09" W.

Tabela 3 Fertilização química complementar no LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd) no décimo terceiro ano de experimentação.

Tratamentos	N - CO(NH ₂) ₂		P - P ₂ O ₅		K - K ₂ O	
	uréia		superfosfato simples		cloreto de potássio	
	Semeadura	Cobertura	Semeadura	Semeadura	Cobertura	
-----kg ha ⁻¹ -----						
LATOSSOLO VERMELHO eutroférico (LVef)						
T 0	30,0	140,0	70,0	50,0	40,0	
T 5	-	96	-	32,5	40,0	
T 10	-	52	-	15,0	40,0	
T 20	-	-	-	-	20,0	
LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd)						
T 0	30	140,0	50,0	50,0	40,0	
T 5	-	96	-	32,5	40,0	
T 10	-	52	-	15,0	40,0	
T 20	-	-	-	-	20,0	

Aos 60 dias após a emergência das plântulas de milho, quando do aparecimento da inflorescência feminina em mais de 50 % das plantas (embonecamento), foram colhidas amostras de folhas para fins de diagnose (MALAVOLTA et al., 1997) e de solos (0-20 cm). Foi colhido o terço central da folha oposta e abaixo da primeira espiga

superior, excluída a nervura central de 10 plantas aleatórias na área útil de cada parcela, por tratamento.

Decorridos aproximadamente 100 dias após a emergência das plântulas, foi colhida a parte aérea completa de quatro plantas de milho da parte útil de cada parcela, por tratamento. Os materiais vegetais (folha para diagnose e parte aérea completa) foram lavados inicialmente em água corrente e enxaguados várias vezes em água deionizada. Em seguida, foram secados em estufa com ventilação forçada a 65 °C até massa constante. Após 125 dias do surgimento das plantas, foram colhidas oito espigas de milho da parte útil de cada parcela, por tratamento. Todos os materiais vegetais (folha para diagnose, parte aérea e grãos), depois de secos em estufa a 60° C, foram moídos em moinho tipo Wiley, com câmara e facas de aço inoxidável equipado com peneira de 1 mm de abertura.

Após a preparação, os materiais vegetais foram digeridos segundo a metodologia SW 846 – 3051A (USEPA, 2007) em ácido nítrico concentrado - HNO₃ (65 % v/v) em grau analítico, e os elementos As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn foram quantificados por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), conforme item 2.1.

2.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Com o programa AgroEstat - Sistema para Análises Estatísticas de Ensaio Agrônomicos (BARBOSA; MALDONADO JÚNIOR, 2010), os dados foram submetidos à análise de variância; quando o teste F foi significativo, houve comparação das médias utilizando o teste de Tukey em nível de significância ($\alpha=0,05$). Realizou-se estudos de correlação linear simples (r) entre teores de Ba, Cu e Zn extraídos dos solos e teores nas folhas para diagnose, parte aérea e grãos). Em função de ajustes na configuração do experimento nesses treze anos, não foi possível realizar análise de regressão.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 TEORES DOS ELEMENTOS-TRAÇO NAS AMOSTRAS DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Para avaliar a exatidão dos métodos de digestão e leitura dos analitos dos materiais vegetais, foram utilizadas amostras de materiais de referência certificados (Tabela 25) RTC CRM 005-050, solo contaminado com lodo de esgoto e folhas de tomate do National Institute of Standards and Technology - NIST SRM 1573a. Conforme preconiza o procedimento de digestão do material de referência certificado, este deve ser realizado em mistura nitroperclórica de ácidos concentrados. O resíduo silicatado resultante deveria ser tratado com pequena quantidade de ácido fluorídrico, provocando, assim, a decomposição total da amostra. Método não destrutivo, como fluorescência de raios X também é recomendado.

Considerando que a metodologia utilizada foi a digestão, utilizando apenas ácido nítrico concentrado (65 % v/v), assim não houve a decomposição total da amostra, portanto as taxas de recuperação da maiorias dos elementos foram robustas e representativas. Para o mercúrio, a taxa de recuperação foi extremamente superior ao valor certificado devido à elevada afinidade com o ácido nítrico na digestão (FERNANDES, 1982).

3.2 TEORES DOS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) NOS SOLOS NO 13º ANO DE EXPERIMENTAÇÃO

Após a 13ª aplicação de LE ao LVef e LVd, análises químicas dos teores dos ETs obtidos (Tabela 26) e de acordo com os valores de referência de qualidade (VRQ) da decisão de diretoria nº 195 (CETESB, 2005) para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo, constatou-se que, todos os tratamentos do LVef apresentaram

teores de As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni e Zn acima dos VRQs. Para o LVd, foram os elementos As, Cd, Cr, Cu, Hg e Zn (dois tratamentos), nos tratamentos, que receberam LE. Merlino et al. (2010) trabalharam na mesma área do LVd e constataram o mesmo efeito das doses de LE para os elementos Cd e Cr.

Tabela 4 Teores dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) obtidos nos materiais certificados folhas de tomate - NIST SRM 1573a e solo contaminado com lodo de esgoto - RTC CRM 005-050.

Elemento Traço	Material Certificado	Teor Certificado	Teor determinado (n=3)	Recuperação
		-----mg kg ⁻¹ -----		%
	NIST SRM 1573a	0,112 ± 0,004	< LOD	-
As	RTC CRM 005-050	6,91	7,50	108,5
	NIST SRM 1573a	63 ^{nc}	55,54	88,2
Ba	RTC CRM 005-050	852,9	1.086,52	127,4
	NIST SRM 1573a	1,52 ± 0,04	1,87	123,0
Cd	RTC CRM 005-050	13,7	13,76	100,4
	NIST SRM 1573a	1,99 ± 0,06	1,04	55,3
Cr	RTC CRM 005-050	41,3	48,06	117,2
	NIST SRM 1573a	4,70 ± 0,14	4,46	94,9
Cu	RTC CRM 005-050	465,4	387,75	83,3
	NIST SRM 1573a	0,034 ± 0,004	0,055	161,8
Hg	RTC CRM 005-050	3,23	3,25	100,6
	NIST SRM 1573a	0,46 ^{nc}	< LOD	-
Mo	RTC CRM 005-050	14,2	6,41	45,1
	NIST SRM 1573a	1,59 ± 0,07	0,42	26,4
Ni	RTC CRM 005-050	26,0	29,95	115,2
	NIST SRM 1573a	^{nc}	-	-
Pb	RTC CRM 005-050	89,2	110,82	124,2
	NIST SRM 1573a	0,054 ± 0,003	< LOD	-
Se	RTC CRM 005-050	19,9	16,61	83,5
	NIST SRM 1573a	30,9 ± 0,7	29,43	95,2
Zn	RTC CRM 005-050	625,2	619,25	99,0

^{nc} não certificado, ^{ne} não encontrado, < LOD abaixo do limite de detecção

Conforme a resolução 420 (CONAMA, 2009), constatou-se que o LVef apresentou (Tabela 26) teores de Cd, Cr, Cu e Hg (3 tratamentos), acima dos valores de prevenção (VP); o LVd apresentou concentrações de Cr e Hg acima dos VPs.

Tabela 5 Teores médios dos elementos-traço (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) em LATOSSOLO VERMELHO eutroférrico (LVef) e LATOSSOLO VERMELHO distrófico (LVd), na profundidade 0,0 - 0,20 m, 70 dias após receber LE (13º ano) e semeadura de milho no ciclo agrícola de 2009/2010.

Lodo de esgoto	As	Ba	Cd	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Zn
t ha⁻¹	mg kg⁻¹ de solo										
LATOSSOLO VERMELHO eutroférrico											
T 0	5,80 a	110,77 a	1,70 a	135,38 a	121,57 a	0,08 a	<0,001	22,29 a	5,83 a	<0,05	97,91 b
T 5	5,86 a	113,58 a	1,42 a	138,78 a	122,66 a	0,09 a	<0,001	23,70 a	6,77 a	<0,05	107,24 ab
T 10	5,66 a	133,69 a	1,67 a	143,78 a	135,74 a	0,11 a	<0,001	28,82 a	7,63 a	<0,05	129,26 ab
T 20	5,69 a	109,57 a	1,60 a	144,14 a	126,66 a	0,11 a	<0,001	24,52 a	8,00 a	<0,05	135,46 a
Média	5,75	116,90	1,60	140,52	126,66	0,10		24,83	7,06		117,47
Teste F	0,02 ^{NS}	1,59 ^{NS}	1,88 ^{NS}	2,71 ^{NS}	0,97 ^{NS}	0,73 ^{NS}		1,47 ^{NS}	3,33 ^{NS}		4,84*
DMS	2,54	37,64	0,38	10,75	27,41	0,08		9,73	2,22		33,98
CV %	23,5	17,1	12,8	4,1	11,5	43,3		20,9	16,7		15,4
LATOSSOLO VERMELHO distrófico											
T 0	3,06 a	32,55 a	0,48 a	76,01 c	10,27 c	0,15 a	<0,001	4,88 c	4,32 b	<0,05	24,51 b
T 5	3,56 a	24,30 a	0,56 a	82,77 bc	15,32 c	0,20 a	<0,001	6,73 bc	5,10 b	<0,05	38,01 b
T 10	3,64 a	29,76 a	0,62 a	95,41 ab	22,76 b	0,24 a	<0,001	9,27 ab	6,36 a	<0,05	61,10 a
T 20	3,76 a	44,78 a	0,66 a	99,00 a	29,40 a	0,19 a	<0,001	11,01 a	7,02 a	<0,05	66,63 a
Média	3,51	32,85	0,58	88,30	19,44	0,19		7,97	5,70		47,56
Teste F	0,75 ^{NS}	2,23 ^{NS}	2,27 ^{NS}	12,53**	30,22**	0,54 ^{NS}		15,92**	27,94**		27,15**
DMS	1,50	24,32	0,22	12,75	6,41	0,20		2,85	0,97		15,91
CV %	22,9	39,4	20,1	7,7	17,6	54,2		19,1	9,0		17,8
Referência CETESB (2005)	3,5	75	< 0,5	40	35	0,05	< 4	13	17	0,25	60
Teor de Prevenção Resol. 420/2009 CONAMA	15	150	1,3	75	60	0,5	30	30	72	5	300
Teor de Investig./Agrícola Resol. 420/2009 CONAMA	35	300	3	150	200	12	50	70	180	-	450
Análise conjunta dos experimentos											
Teste F p/ T	0,56 ^{NS}	0,47 ^{NS}	0,83 ^{NS}	5,13 ^{NS}	3,50 ^{NS}	4,17 ^{NS}		3,88 ^{NS}	51,21**		250,61**
Teste F p/ E	148,94**	102,49**	172,31**	250,91**	925,21**	65,52**		181,61**	79,75**		3480,67**
Teste F p/ T x E	0,27 ^{NS}	2,42 ^{NS}	2,91 ^{NS}	2,76 ^{NS}	1,11 ^{NS}	0,22 ^{NS}		1,07 ^{NS}	0,28 ^{NS}		0,07 ^{NS}

CV=coeficiente de variação; DMS= diferença mínima significativa; E= experimentos; T=tratamentos; ^(*) Médias seguidas de mesma letra, em coluna, não diferem entre si, ao nível de 5% de probabilidade, pelo teste de Tukey, *, ** e ^{NS} – significativo ao nível de 5% (P < 0,05), 1% (P < 0,01) e (P > 0,05) não significativo, respectivamente.

O LVef e o LVd apresentam teores dos ETs inferiores aos valores de investigação agrícola (VI). Portanto, segundo o art. 13 da resolução 420 (CONAMA, 2009), que trata das classes de qualidade dos solos, os dois LATOSSOLOS são de Classe 3, visto que, o solo apresentou pelo menos uma substância química com teor maior que o VP e menor ou igual ao VI.

Esses resultados demonstram que os teores médios de todos os ETs no LVef são maiores do que no LVd, independentemente da aplicação ou não de LE. Isso corrobora a maior retenção de ETs no LVef devido aos elevados teores de argila e óxidos e hidróxidos de Fe e Al em relação ao LVd, que é de textura média.

3.3 TEORES DOS ELEMENTOS-TRAÇO (As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se e Zn) NA FOLHA PARA DIAGNOSE, PARTE AÉREA E GRÃOS

Os teores referentes aos ETs As, Cd, Cr, Mo, Ni e Pb, na folha para diagnose, parte aérea e grãos, não serão apresentados, pois encontravam-se abaixo do limite de detecção do método analítico empregado, muito embora tenham sido incorporados aos solos nos tratamentos com LE nos teores (mg kg^{-1}) de 6,71; 5,10; 671,08; 4,28; 220,85 e 63,13, respectivamente. Não foi detectado Se e Mo nos solos e Se no LE. Os grãos apresentaram teores dos ET abaixo do limite máximo de tolerância em alimentos estabelecido pela agência governamental ANVISA (1965) e ABIA (1985).

Foram detectados microtraços do elemento Hg ($0,01$ a $0,06 \text{ mg kg}^{-1}$) em grãos e folha para diagnose e sem relevância fitotóxica.

3.3.1 Folha para diagnose e parte aérea

Não foram observados sintomas de fitotoxicidade nas plantas de milho, nos tratamentos que receberam LE; este fato é corroborado pelos teores de ET se encontrarem abaixo dos limites tóxicos (Figuras 3, 4 e 5).

Os teores médios do elemento Cu encontrados no tecido foliar e parte aérea das plantas de milho que se desenvolveram nos tratamentos com LE (Figura 3), independentemente do tipo de solo, encontram-se dentro do intervalo (6-20 mg kg⁻¹) considerado tolerado para a prática agrônômica (MALAVOLTA et al., 1997; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). A exceção foi o tratamento T 20 (Figura 3) que, devido à elevada taxa de LE (12,59 kg de Cu ha⁻¹), pode ter contribuído com uma discreta fitotoxicidade nas folhas e parte aérea e, assim, menor absorção de Cu por autodefesa da planta de milho.

Em ensaios realizados em solos com a finalidade de estimar a biodisponibilidade de Cu para plantas, Logan et al. (1997) constataram que nem sempre há relação positiva entre teor no solo e concentração deste elemento nas folhas. Fato constatado por meio dos coeficientes de correlação linear simples (Tabela 27). Propriedades químicas do solo influenciam fortemente na especiação de Cu, de modo que Cu total do solo, por si só, não é um indicador de grande utilidade ao potencial de toxicidade para as plantas. No entanto, McBride (2001) utilizou um eletrodo de íon seletivo e estudou a atividade dos íons livres de Cu²⁺ na solução do solo e concluiu que: os efeitos mais fitotóxicos dos íons-cobre são diretamente sobre as raízes das plantas e menos relacionado a testes de solo, tais como extrações com ácidos fortes ou agentes quelantes.

Portanto, a baixa absorção de Cu pelas plantas de milho pode ser resultado da forte complexação que esse elemento sofre pela matéria orgânica; o Cu tende a se acumular nas raízes em relação às folhas (McBRIDE, 2001; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001). Outrossim, os baixos teores de Cu nos tecidos foliares podem estar relacionados à baixa translocação desse nutriente na planta (MARTINS et al., 2003). Isso mostra claramente (Figura 3) a diminuição da concentração de Cu nos tecidos foliares e parte aérea, à medida que aumenta a taxa de aporte de LE nos tratamentos (T 5, T 10 e T 20) de ambos os solos.

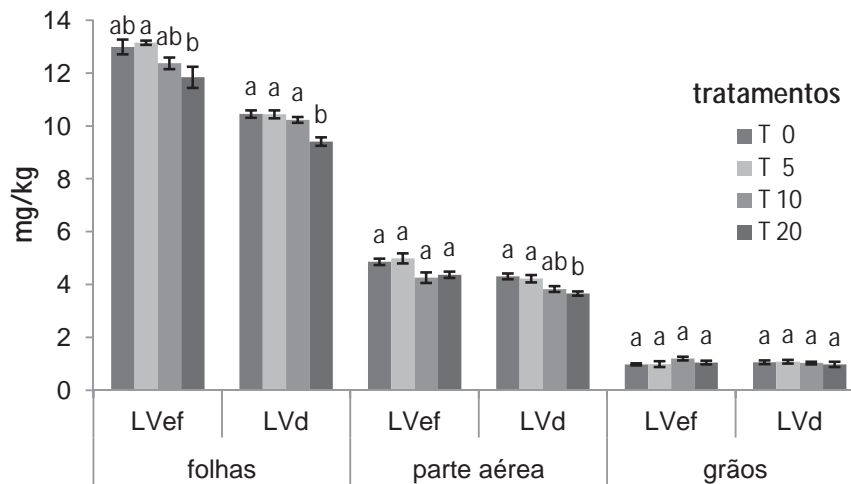


Figura 1 Teores de cobre nas folhas, parte aérea e grãos das plantas de milho. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5 %. Barras representam o erro padrão da média.

Por meio da análise do tecido foliar, podem-se identificar possíveis sintomas de desordem grave ou não, assim como a identificação do estado nutricional de uma planta. Esse critério baseia-se na premissa da existência de uma relação bem clara entre o crescimento e a produção das culturas, assim como o conteúdo dos nutrientes presentes em seus tecidos (MARTINEZ et al., 1999).

Os teores de Zn nas folhas e nas partes aéreas de milho (Figura 4) aumentaram de modo significativo em relação às doses de LE aplicadas em ambos os solos. Este resultado decorre da alta concentração de Zn no LE e a quantidade incorporada ao solo (T5 = 6,6; T10 = 13,3; T20 = 26,6 kg de Zn ha⁻¹). Resultados semelhantes foram observados por Rappaport et al. (1988), Berti e Jacobs (1996), Schmidt (1997) e Nascimento et al. (2004), os quais também não constataram sintomas de fitotoxicidade, mesmo aplicando quantidades superiores ao estabelecido pelo USEPA.

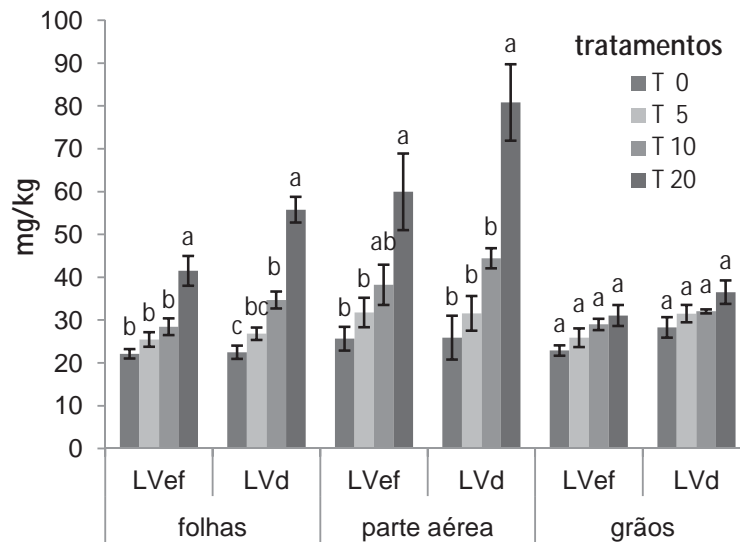


Figura 2 Teores de zinco nas folhas, parte aérea e grãos das plantas de milho. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5 %. Barras representam o erro padrão da média.

O Ba na folha usada para diagnose nutricional e na parte aérea (Figura 5), encontra-se abaixo do nível tóxico (500 mg kg^{-1}). As plantas de milho absorveram quantidades diferenciadas em relação às texturas dos solos. Os íons Ba^{2+} , quando em solução do solo, tendem a formação do sal insolúvel sulfato de bário - BaSO_4 , em detrimento de complexos solúveis com ácidos fúlvicos e húmicos (USEPA, 1984). Choudhury e Carey (2001) e Liu et al. (2002) observaram que íons Ba^{2+} realizam adsorção específica com óxidos de metais de Fe e Mn e também adsorção não específica. Assim, somente uma quantidade muito pequena de íons Ba^{2+} é disponibilizada às plantas.

A biodisponibilidade de Ba, Cu e Zn foi avaliada por meio de coeficientes de correlação linear simples (Tabela 27) entre os teores desses elementos no tecido foliar, grãos, parte aérea completa e acumulado nos grãos e parte aérea, com os teores desses elementos químicos determinados nos LVef e LVd. Os teores de Zn nos dois solos correlacionaram-se positiva e significativamente com os teores do mesmo no tecido foliar, grãos, parte aérea completa e acumulado em grãos e parte aérea.

Ressalta-se que essa correlação indica a abundância do elemento Zn no solo e a capacidade potencial do solo em fornecer-lo à planta.

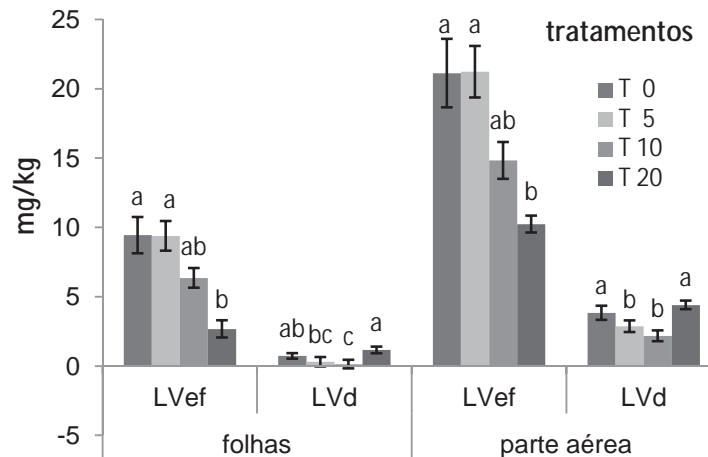


Figura 3 Teores de bário nas folhas e parte aérea das plantas de milho. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5 %. Barras representam o erro padrão da média.

Os coeficientes de correlação positivos observados para Zn e coeficientes de correlação negativos para Cu na folha e parte aérea, nos dois solos, indicam que esse fato pode ser devido a complexação de Cu no solo (McBRIDE, 2001; KABATA-PENDIAS; PENDIAS, 2001) e não ao antagonismo na absorção.

Os resultados obtidos indicam que as plantas de milho cultivadas em solo de textura mais arenosa e baixo teor de matéria orgânica são capazes de maior absorção de determinados ETs (Zn em particular e Cd) quando comparadas com plantas cultivadas em solos de textura mais argilosa e maior teor de matéria orgânica (ALLOWAY, 1995).

Para o elemento Cu, os teores presentes no tecido foliar, grãos e parte aérea completa não se correlacionaram (Tabela 27) com os teores do mesmo presente nos solos. Segundo Faquin (2001), a absorção de Cu é inibida quando há maior teor de Zn (6,65; 13,30 e 26,61 kg ha⁻¹) adicionado ao solo em relação ao Cu (3,15; 6,30 e 12,30 kg ha⁻¹).

Tabela 6 Coeficientes de correlação linear simples entre os teores de Ba, Cu e Zn na parte aérea completa e na folha, e Cu e Zn em grãos para plantas de milho e os solos (LVef e LVd) tratados com fertilização convencional e com lodo de esgoto.

	solos					
	LVef			LVd		
	Ba solo	Cu solo	Zn solo	Ba solo	Cu solo	Zn solo
Ba parte aérea	-0,23 ^{NS}	-0,47*	-0,76**	0,43 ^{NS}	0,20 ^{NS}	0,03 ^{NS}
Cu parte aérea	-0,39 ^{NS}	-0,51*	-0,72**	-0,22 ^{NS}	-0,77**	-0,75**
Zn parte aérea	0,17 ^{NS}	0,25 ^{NS}	0,77**	0,43 ^{NS}	0,88**	0,78**
Ba folha	-0,06 ^{NS}	0,37 ^{NS}	-0,66**	0,45*	0,37 ^{NS}	0,19 ^{NS}
Cu folha	-0,36 ^{NS}	-0,30 ^{NS}	-0,56**	-0,36 ^{NS}	-0,71**	-0,61**
Zn folha	0,15 ^{NS}	0,17 ^{NS}	0,74**	0,45*	0,88**	0,79**
Cu grãos	0,20 ^{NS}	0,09 ^{NS}	0,27 ^{NS}	-0,25 ^{NS}	-0,18 ^{NS}	-0,14 ^{NS}
Zn grãos	0,28 ^{NS}	0,13 ^{NS}	0,62**	0,17 ^{NS}	0,68**	0,62**
Ba acum. parte aérea	-0,22 ^{NS}	-0,55*	-0,77**	0,32 ^{NS}	0,42 ^{NS}	0,27 ^{NS}
Cu acum. parte aérea	-0,31 ^{NS}	-0,70**	-0,71**	-0,28 ^{NS}	0,15 ^{NS}	0,21 ^{NS}
Zn acum. parte aérea	0,17 ^{NS}	0,20 ^{NS}	0,76**	0,40 ^{NS}	0,87**	0,79**
Cu acum. grãos	0,27 ^{NS}	0,07 ^{NS}	0,19 ^{NS}	-0,06 ^{NS}	0,05 ^{NS}	0,11 ^{NS}
Zn acum. grãos	0,30 ^{NS}	0,07 ^{NS}	0,52*	0,21 ^{NS}	0,69**	0,65**

*, ** e ^{NS} – significativo ao nível de 5%, 1% e não significativo, respectivamente.

3.3.2 Grãos

Considerando os teores de Cu e Zn nos tecidos foliares e parte aérea completa, comparadas aos grãos de milho, verificou-se que as diferentes partes da planta apresentaram comportamentos diferenciados em relação às quantidades desses elementos armazenados. Os maiores teores de Cu e Zn nas folhas, em relação aos grãos de milho, também foram observados por Martins et al. (2003) e Rangel et al. (2006).

O efeito da adição de diferentes doses de LE nos teores de Cu e Zn nos grãos (Figuras 3 e 4) foram diferenciados ao observado nos tecidos foliares e parte aérea completa, isto é, as concentrações de Zn foram maiores quando comparadas com as de Cu. Conforme Jing e Logan (1992), os frutos, em relação às demais partes aéreas das

plantas, acumulam menores quantidades de ET. Portanto, o uso de LE é mais adequado nos casos em que são colhidos os frutos e não são utilizadas as demais partes aéreas das plantas como alimentação animal (GARDINER et al., 1995).

Segundo a Associação Brasileira das Indústrias da Alimentação - ABIA (ABIA, 1985), os limites máximos de Cu e Zn permitidos em grãos (matéria seca) de cereais são de 30 e 50 mg kg⁻¹, respectivamente. Assim, esses teores não foram alcançados nos grãos obtidos nos tratamentos e solos do presente estudo.

Oliveira et al. (2005), pesquisaram (5^o ano) Cu e Zn em plantas de milho nessas mesmas áreas experimentais (LVef e LVd) e obtiveram teores semelhantes de Cu nos grãos de milho em relação a este experimento (13^o ano). Em relação aos teores de Zn nos grãos, Oliveira et al. (2005) detectaram no LVef, nos tratamentos com LE, teores que variaram de 14,6 a 21,65 mg kg⁻¹, e no LVd variaram de 15,25 a 17,19 mg kg⁻¹ base seca. Nesse experimento (13^o ano), os teores de Zn nos grãos das plantas cultivadas no LVef, nos tratamentos com LE, variaram de 25,89 a 31,08 mg kg⁻¹ e no LVd variaram de 31,52 a 36,52 mg kg⁻¹. Portanto, constata-se tendência de aumento dos teores de Zn nos grãos com a sequência de aplicações de LE, o que evidencia a importância na continuidade dos estudos em campo por um período mais extenso.

Os teores médios de Zn encontrados no tecido foliar, parte aérea completa e grãos nos tratamentos com LE no LVd foram em geral maiores, quando comparados com o LVef. A maior absorção de Zn pelas plantas de milho pode estar relacionada à menor capacidade de retenção desse elemento químico pelo LVd, o qual possui uma textura média, isto é, mais arenoso quando comparado ao LVef, o qual possui textura argilosa. A quantidade e a disponibilidade de micronutrientes para as plantas dependem dos constituintes mineralógicos dos solos, havendo correlação entre o teor de argila e o conteúdo de micronutrientes.

3.3.3 Acumulado de elementos-traço nos grãos e parte aérea

Não houve acúmulos excessivos dos ETs nos grãos (Cu e Zn) e parte aérea (Ba, Cu e Zn) das plantas de milho. Os maiores acúmulos de Zn nas partes das plantas foram observados no tratamento com 20 t ha⁻¹ de LE (Figura 8). Para os grãos, os diferentes tratamentos não apresentaram diferenças significativas tanto para Cu como para Zn, nos dois solos (Figuras 6 e 8). Provavelmente, em função da classe textural, houve maior biodisponibilidade do elemento Zn e, assim, maior acúmulo do mesmo nos grãos das plantas do LVd em relação ao LVef. Potarzycki e Grzebisz (2009) conseguiram através da técnica de biofortificação agrônômica por aplicação foliar de Zn, suprir a deficiência desse elemento nos grãos pela maior disponibilidade do mesmo. Considerando a competição entre os elementos Zn e Cu, este último teve um acúmulo mínimo quando comparado com Zn, independentemente do tipo de solo.

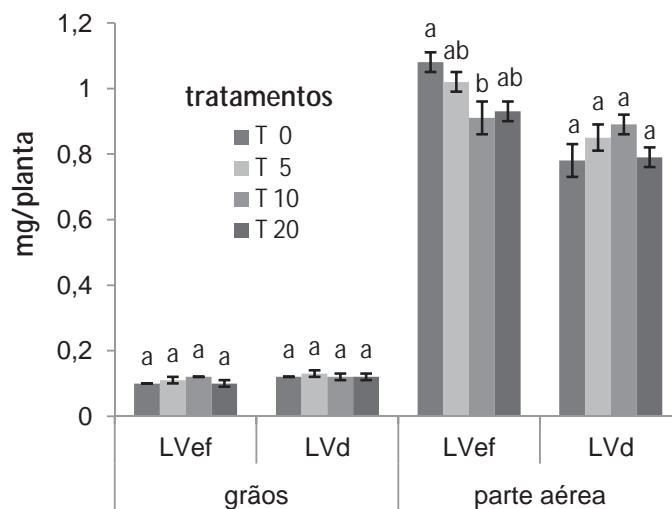


Figura 4 Acúmulo do elemento cobre nos grãos e parte aérea de milho, no 13^o ano de aplicação de LE. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5 %. Barras representam o erro padrão da média.

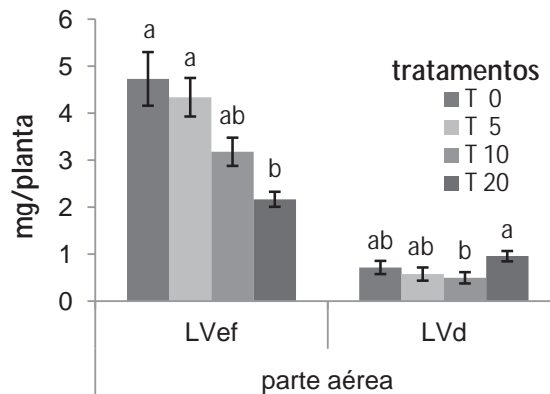


Figura 5 Acúmulo do elemento bário na parte aérea na planta de milho, no 13^o ano de aplicação de LE. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5 %. Barras representam o erro padrão da média.

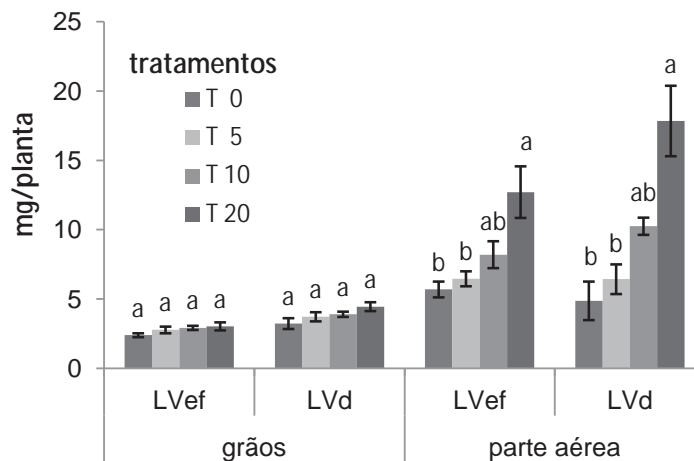


Figura 6 Acúmulo do elemento Zn nos grãos e parte aérea na planta de milho, no 13^o ano de aplicação de LE. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5 %. Barras representam o erro-padrão da média.

Em relação ao acúmulo do Zn nas partes aéreas das plantas de milho (Figura 8), observou-se diferença significativa entre os tratamentos que receberam LE e comportamento semelhante do elemento entre os dois tipos de solos estudados. Portanto, conforme Kabata-Pendias e Pendias (2001), os resultados obtidos por esse

estudo, tanto para teores como para acúmulo de ET pelas plantas de milho seguiram concordando com a ordem decrescente de acúmulo como: Ni > Zn > Pb > Mn > Cu.

Mesmo em solos com altos teores totais de elementos tóxicos, a absorção e o acúmulo de ET pelas plantas são, muitas vezes, pouco afetados, devido ao poder tamponante do solo, formando quelatos com vários elementos. Porém, essa propriedade do solo é variável nos inúmeros tipos de solo, sendo maior em solos mais ricos em oxi-hidróxidos de ferro e de alumínio, e em matéria orgânica, e menor em solos de textura arenosa, os quais liberam mais facilmente o que lhes foi adicionado.

3.4 PRODUÇÃO DE GRÃOS E MATÉRIA SECA DA PARTE AÉREA DE MILHO

A produtividade das plantas de milho foi avaliada pela massa dos grãos, corrigindo-se a umidade para 13 %. A produção de grãos nos dois LATOSSOLOS (Figura 9) não apresentou diferenças significativas na análise conjunta dos experimentos, seja pela aplicação de doses de LE, seja pela fertilização máxima no tratamento-testemunha. Resultados semelhantes foram obtidos por Anjos e Mattiazzo (2000), Galdos et al. (2004) e Nogueira et al. (2008). No entanto, nota-se que no LVd (textura média) a produção de grãos foi maior que LVe (textura argilosa), que, com menor gasto de energia pelas plantas de milho, os nutrientes do LVd foram mais facilmente disponibilizados, beneficiando a planta na fase de formação dos grãos.

A menor capacidade de adsorção e retenção seletiva de cátions, em função da classe textural mais arenosa do LVd, pode ter contribuído para maior biodisponibilidade dos nutrientes, o que deve ter favorecido maior produtividade. Anjos e Mattiazzo (2000) também constataram o mesmo fenômeno usando um LATOSSOLO AMARELO distrófico de textura arenosa, quando comparado com um LATOSSOLO VERMELHO distrófico de textura argilosa.

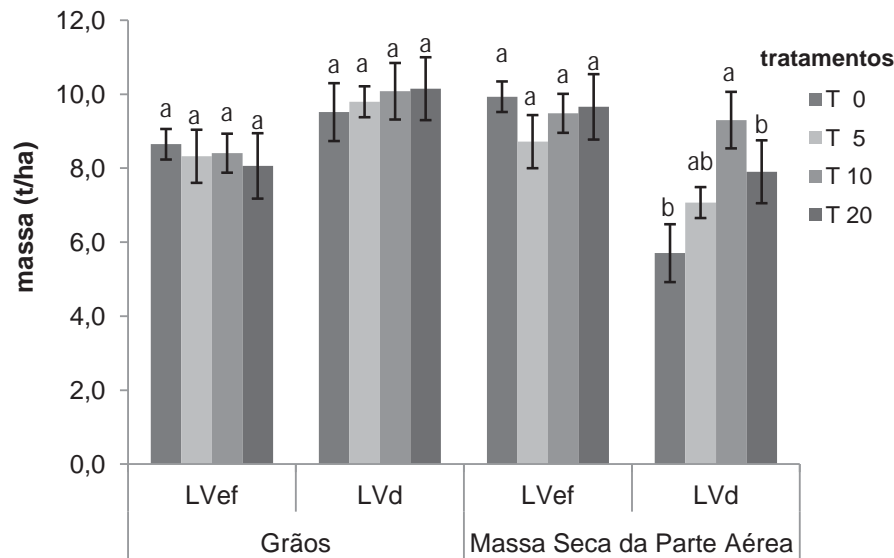


Figura 7 Produção de grãos e matéria seca da parte aérea. Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, pelo teste de Tukey, a 5 %. Barras representam o erro padrão da média.

Em contraste, Lemainski e Silva (2006) observaram maior produção de grãos de milho com a aplicação de LE; da mesma forma, Silva et al. (2002) constataram maior produção de grãos de milho em relação ao tratamento com adubação NPK durante três anos, após ter sido realizada uma única aplicação de LE, caracterizando assim um efeito residual prolongado. Gomes et al. (2006), em experimento de campo em ARGISSOLO AMARELO de textura arenosa, concluíram que ocorreu aumento na produção de grãos de milho, em função das doses de LE, até a aplicação de 26 t ha^{-1} , a qual proporcionou a máxima eficiência agronômica.

A produção de matéria seca da parte aérea das plantas de milho não resultou em diferença significativa entre os tratamentos com LE e com adubação convencional no LVef (Figura 9). No entanto, o LVd apresentou diferenças significativas, concordando assim com resultados obtidos por Martins et al. (2003), Nascimento et al. (2004) e Simonete et al. (2003), em que relataram aumento da matéria seca de plantas de milho em função das diferentes doses de LE aplicadas.

Quando comparada a produção de matéria seca da parte aérea das plantas de milho do LVef e do LVd, o primeiro mostrou-se muito significativo em praticamente

todos os tratamentos. O LVef, mais argiloso, possui maior capacidade de retenção de nutrientes. Conforme citam Prado (2008) e Cakmak (2008), as plantas de milho com essa maior disponibilidade nutricional de N podem gerar maior quantidade de aminoácidos, assim maior quantidade de proteínas, enzimas, ácidos nucleicos e outros compostos nitrogenados, dentre os quais a clorofila, pigmento que confere cor verde-escura às folhas, promovendo plantas de aspecto vigoroso e saudável. Assim, diminui a produção dos carboidratos e seus derivados, resultando numa série de distúrbios relacionados à maior quantidade de N metabolizada, dentre os quais o desequilíbrio entre a parte aérea com maior crescimento vegetativo em relação à produção de grãos.

4 CONCLUSÕES

Mesmo após 13 anos de aplicações anuais sucessivas de LE nos LATOSSOLOS VERMELHOS, os ETs não proporcionaram fitotoxicidade ou contaminação nas partes aéreas, folhas para diagnose e grãos das plantas de milho.

As folhas e a parte aérea completa apresentaram os maiores teores de Cu e Zn, o que indica maior risco de transferência desses elementos para a cadeia alimentar, caso essa parte da planta venha ser consumida.

5 REFERÊNCIAS

ABIA - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DA ALIMENTAÇÃO
Compêndio da legislação dos alimentos. São Paulo, 1985. Não paginado.

ALCANTARA, S.; PÉREZ, D. V.; ALMEIDA, M. R. A.; SILVA, G. M.; POLIDORO, J. C.; BETTIOL, W. Chemical changes and heavy metal partitioning in an oxisol cultivated with maize (*Zea mays* L.) after 5 years disposal of a domestic and an industrial sewage sludge, **Water, Air, and Soil Pollution**, v. 203, p. 3–16, 2009.

ALLOWAY, B. J. Soil processes and the behaviour of metals. In: Alloway, B.J. (Ed.), **Heavy Metals in Soils**. Blackie Academic and Professional, Glasgow, p. 7–28. 1995.

ANJOS, A. R. M.; MATTIAZZO, M. E. Metais pesados em plantas de milho cultivadas em Latossolos repetidamente tratados com biossólido. **Scientia Agricola**, v. 57, p. 769–776. 2000.

ANVISA - AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA **Decreto nº 55.871**, de 26 de março de 1965. Disponível em: <http://www.anvisa.gov.br/legis/decretos/55871_65.htm>. Acesso em: 3 de abril de 2011.

BARBOSA, J. C.; MALDONADO JÚNIOR, W. AgroEstat - Sistema para Análises Estatísticas de Ensaio Agronômicos. Versão 1.0. 2010.

BASTA, N.; RYAN, J.; CHANEY, R. Trace element chemistry in residual-treated soil: key concepts and metal bioavailability: **J. Environ. Qual.**, v. 34, p. 49-63. 2005.

BERTI, A. M.; JACOBS, L. W. Chemistry and phytotoxicity of soil trace elements from repeated sewage sludge applications. **J. Environ. Qual.**, 25, p.1.025-1.032, 1996.

BROWN, S.; CHANEY, R. L.; ANGLE, J. S.; RYAN, J. A. The phytoavailability of cadmium to lettuce in long-term biosolids-amended soils. **J. Environ. Qual.** 27, p.1.071–1.078. 1998.

CAKMAK, I. Enrichment of cereal grains with zinc: Agronomic or genetic biofortification? **Plant and Soil**, 302: p.1–17. 2008.

ČÁSOVÁ, K.; ČERNÝ, J.; SZÁKOVÁ, J.; BALÍK, J.; TLUSTOŠ, P. Cadmium balance in soils under different fertilization managements including sewage sludge application. **Plant Soil Environ.** 55, (8): p. 353-361. 2009.

CETESB – COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Decisão de diretoria nº 195-2005 para valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo.** São Paulo, CETESB, 2005.

CHOUDHURY, H.; CAREY, R. **Barium and barium compounds.** Concise International Chemical Assessment Document 33. Disponível em www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad33.htm (acessado 8 ago. 2011). Int. Progr. Chem. Safety. World Health Organ., Geneva. 2001.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 375**, Critérios e procedimentos para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário e seus produtos derivados. Brasília. 2006.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 420**, Critérios e valores orientadores de qualidade do solo quanto à presença de substâncias químicas e estabelece diretrizes para o gerenciamento ambiental de áreas contaminadas por essas substâncias em decorrência de atividades antrópicas. Brasília. 2009.

ELLIOTT, H. A.; LIBERATI, M. R.; HUANG, C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. **J. Environ. Qual.**, Madison, v. 15, n. 3, p. 214-217, 1986.

EMBRAPA – EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA **Sistema Brasileiro de Classificação de Solos**. Serviço de Produção de Informação, Brasília: Embrapa, 2006. 306 p.

FAQUIN, V. **Nutrição mineral de plantas**. Lavras, Universidade Federal de Lavras, 2001. 182p.

FERNANDES, J. **Química Analítica Qualitativa**. Cursos técnicos e profissionalizantes do 2º grau, curso superior de química industrial e curso superior de química. São Paulo, Hemus, 1982, 319 p.

GALDOS, M. V.; DE MARIA, I. C.; CAMARGO, O. A. Atributos químicos e produção de milho em um Latossolo Vermelho eutroférico tratado com lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, Viçosa, v.28, p.569-577. 2004

GARDINER, D. T.; MILLER, R. W.; BADAMCHIAN, B.; AZZARI, A.S.; SISSON, D. R. Effects of repeated sewage sludge applications on plant accumulation of heavy metals. **Agric. Ecosys. Environ.**, 55, p.1-6, 1995.

GOMES, S. B. V.; NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; ACCIOLY, A. M. A. Distribuição de metais pesados em plantas de milho cultivadas em Argissolo tratado com lodo de esgoto. **Ci. Rural**, 36, p.1.689-1.695, 2006.

IPT – INSTITUTO DE PESQUISAS TECNOLÓGICAS. **Mapa geológico do Estado de São Paulo**. São Paulo, escala 1:500.000. Mapa, 1981.

JING, J.; LOGAN, T. J. Effects of sewage sludge cadmium concentration on chemical extractability and plant uptake. **J. Environ. Qual.**, 21, p. 73-81, 1992.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 2001. 413 p.

LEMANSKI, J.; SILVA, J. E. Utilização do biossólido da CAESB na produção de milho no Distrito Federal. **R. Bras. Ci. Solo**, v.30, p. 741-750. 2006.

LIU, F.; COLOMBO, C.; ADAMO, P.; HE, J. Z.; VIOLANTE, A. Trace elements in manganese-iron nodules from a Chinese Alfisol. **Soil Sci. Soc. Am. J.** 66, p. 661-670. 2002.

LOGAN, T. J.; LINDSAY, B. J.; GOINS, L. E.; RYAN, J. A. Field assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response. **J. Environ. Qual.**, 26, p.534-550, 1997.

MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. **Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações**. 2.ed. Piracicaba: Associação Brasileira para Pesquisa da Potassa e do Fosfato, 1997. 319 p.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO Instrução Normativa nº 27, **Diário Oficial da União**, Brasília. 05 de jun. 2006.

MARTINEZ, H. E. P.; CARVALHO, J. G.; SOUZA, R. B. Diagnose foliar. In: RIBEIRO, A. C.; GUIMARÃES, P. T. G.; ALVAREZ, V. V. H. (Ed.) **Recomendações para uso de corretivos e fertilizantes em Minas Gerais: 5ª Aproximação**. Viçosa: Comissão de Fertilidade do Solo do Estado de Minas Gerais, 1999. p.143-168.

MARTINS, A. L. C.; BATAGLIA, O. C.; CAMARGO, O. A.; CANTARELLA, H. Produção de grão e absorção de Cu, Fe, Mn e Zn pelo milho em solo adubado com lodo de esgoto, com e sem calcário. **R. Bras. Ci. Solo**, v.27, p.563-574, 2003.

McBRIDE, M. B. Cupric ion activity in peat soil as a toxicity indicator for maize. **J. Environ. Qual.** 30, p.78-84. 2001.

McBRIDE, M. B. Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? **Adv. Environ. Res.** 8, 5–19. 2003.

McBRIDE, M. B.; RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T. Bioavailability and crop uptake of trace elements in soil columns amended with sewage sludge products. **Plant Soil** 262, p.71-84. 2004.

McBRIDE, M. B.; RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T.; RUSSO, J. J.; SAUVE, S. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application. **Soil Sci.** 162, p.487–500. 1997.

McGRATH, S. P.; ZHAO, F. J.; DUNHAM, S. L.; CROSLAND, A. R.; COLEMAN, K. Long-term changes in the extractability and bioavailability of zinc and cadmium after sludge application. **J. Environ. Qual.** 29, p.875–883. 2000.

MELO, V. P.; BEUTLER, A. N.; SOUZA, Z. M.; CENTURION, J. F.; MELO, W. J. Atributos físicos de Latossolos adubados durante cinco anos com biossólido. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, v.39, p.67-72. 2004.

MERLINO, L. C. S.; MELO, W. J.; MACEDO, F. G.; GUEDES, A. C. T. P.; RIBEIRO, M. H.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Bário, cádmio, cromo e chumbo em plantas de milho e em Latossolo após onze aplicações anuais de lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, 34, p.2.031-2.039, 2010.

NASCIMENTO, C. W. A.; BARROS, D. A. S.; MELO, E. E. C.; OLIVEIRA, A. B. Alterações químicas em solos e crescimento de milho e feijoeiro após aplicação de lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, 28, p.385-392, 2004.

NOGUEIRA, T. A. R.; OLIVEIRA, L. R.; MELO, W. J.; FONSECA, I. M.; MELO, G. M. P.; MELO, V. P.; MARQUES, M. O. Cádmiu, cromo, chumbo e zinco em plantas de milho e em Latossolo após nove aplicações anuais de lodo de esgoto. **R. Bras. Ci. Solo**, v.32, p.2.195-2.207, 2008.

OLIVEIRA, K. W.; MELO, W. J.; PEREIRA, G. T.; MELO, V. P.; MELO, G. M. P. Heavy metals in oxisols amended with biosolids and cropped with maize in a long-term experiment. **Scientia Agricola**, Piracicaba, v.62, n.4, p.381-388, 2005.

POTARZYCKI, J.; GRZEBISZ, W. Effect of zinc foliar application on grain yield of maize and its yielding components. **Plant Soil Environ.**, 55, p.519–527. 2009.

PRADO, R. M. **Nutrição de plantas**. São Paulo: Editora UNESP, 2008. 407 p.

QURESHI, S.; RICHARDS, B. K.; HAY, A. G.; TSAI, C. C.; McBRIDE, M. B.; BAVEYE, P.; STEENHUIS, T. Effect of microbial activity on trace element release from sewage sludge. **Environ. Sci. Technol.** 37, p.3.361-3.366. 2003.

RAIJ, B. van; CANTARELLA, H. Milho. In: RAIJ, B. van; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A.; FURLANI, A. M. C. **Recomendação de adubação e calagem para o Estado de São Paulo**. 2. ed. Campinas: Instituto Agronômico, p. 56 – 59. 1997. (Boletim Técnico 100).

RANGEL, O. J. P.; SILVA, C. A.; BETTIOL, W.; DYNIA, J. F. Efeito de aplicações de lodos de esgoto sobre os teores de metais pesados em folhas e grãos de milho. **R. Bras. Ci. Solo**, 30, p.583- 594, 2006.

RAPPAPORT, B. D.; MARTENS, D. C.; RENEAU Jr., R. B.; SIMPSON, T. W. Metal availability in sludge-amended soils with elevated metals levels. **J. Environ. Qual.**, 17, p.42-47, 1988.

RICHARDS, B. K.; STEENHUIS, T. S.; PEVERLY, J. H.; McBRIDE, M. B. Metal mobility at an old heavily loaded sludge application site. **Environ. Pollut.**, 99, p.365-377, 1998.

SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization. **J. Anal. At. Spectrom.**, 20, p.538-543. 2005.

SCHIMIDT, J. P. Understanding phytotoxicity thresholds for trace elements in land-applied sewage sludge. **J. Environ. Qual.**, 26, p.4-10, 1997.

SHOBER, A.; STEHOUWER, R.; McNEAL, K. **Agricultural utilization of biosolids in Pennsylvania: Assessment of biosolids effects on soil and crop quality: Pennsylvania Department of Environmental Protection.** 2002.

SILVA, J. E.; RESCK, D. V. S.; SHARMA, R. D. Alternativa Agronômica para o biossólido produzido no Distrito Federal. I – Efeito na produção de milho e na adição de metais pesados em Latossolo no cerrado. **R. Bras. Ci. Solo**, 26, p.487- 495, 2002.

SIMONETE, M. A.; KIEHL, J. C.; ANDRADE, C. A.; TEIXEIRA, C. F. A. Efeito do lodo de esgoto em um Argissolo e no crescimento e nutrição de milho. **Pesq. agropec. bras.**, Brasília, 38, p.1.187-1.195, 2003.

USEPA - U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Health effects assessment for barium.** EPA 540/1-86-021. USEPA, Cincinnati, OH. 1984.

USEPA - U. S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, **Method 3051A – Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils, and oils.** Washington, DC, Revision 1, February 2007. 30p. Disponível em: <<http://www.epa.gov/epawaste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3051a.pdf>>. Acesso em: 07 out. 2009.

VOLPE, C. A.; CUNHA, A. R. Dados meteorológicos de Jaboticabal no período de 1971-2000. In: FÓRUM DE ESTUDOS DOS PROBLEMAS REFERENTES ÀS MUDANÇAS MESOCLIMÁTICAS NO MUNICÍPIO DE JABOTICABAL, 1., Jaboticabal, 2008. Relatório final. Jaboticabal, Comissão de Assuntos Relevantes da Câmara Municipal de Jaboticabal, 2008. **CD-ROM.**